



# La chimie des radio-isotopes; développement de nouvelles connaissances et valorisation sociétale pour la santé et l'environnement

Gilles F Montavon

## ► To cite this version:

Gilles F Montavon. La chimie des radio-isotopes; développement de nouvelles connaissances et valorisation sociétale pour la santé et l'environnement. Chimie. Université de Nantes, 2009. tel-00611668

**HAL Id: tel-00611668**

**<https://theses.hal.science/tel-00611668>**

Submitted on 27 Jul 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **DOSSIER POUR L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

« La chimie des radio-isotopes; développement de nouvelles  
connaissances et valorisation sociétale pour la santé et  
l'environnement »

**GILLES MONTAVON**

<b>PARTIE I : INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
I.1. LE GROUPE DE RADIOCHIMIE DU LABORATOIRE SUBATECH	3
I.2. MON ROLE EN QUELQUES MOTS	5
<b>PARTIE II : MON CV</b>	<b>9</b>
<b>PARTIE III : MES ACTIVITES DOCTORALES ET POST-DOCTORALES</b>	<b>17</b>
III.1. MON DOCTORAT	17
III.2. MON POST-DOCTORAT	22
<b>PARTIE IV : MES ACTIVITES DE RECHERCHE AU CNRS (1998 - 2006)</b>	<b>23</b>
IV.1. PROJET « MATIERE COLLOIDALE »	23
IV.1.a. Les colloïdes modèles	24
IV.1.b. Projet « Centre Aube »	31
IV.1.c. Projet « Site de Bure »	32
IV.2. PROJET « ARGILES COMPACTEES »	34
IV.3. PROJET « BIOMATERIAUX »	39
IV.4. PROJET « RADIOELEMENTS ET SANTE »	42
<b>PARTIE V : PERSPECTIVES</b>	<b>47</b>
<b>PARTIE VI : ANNEXES</b>	<b>54</b>

# PARTIE I : INTRODUCTION

## **I.1. LE GROUPE DE RADIOCHIMIE DU LABORATOIRE SUBATECH**

Le laboratoire Subatech est une unité mixte de recherche qui regroupe environ 150 personnes (cf organigramme page suivante). Je fais partie du groupe de radiochimie.

Le groupe de radiochimie du laboratoire Subatech a une activité de recherche et de service par l'intermédiaire de SMART (Service de Mesure et d'Analyse de la Radioactivité et des éléments Traces). L'objectif commun est le développement de solutions pour la gestion de la radioactivité dans l'environnement, l'industrie et la médecine.

Parmi les chercheurs, je suis le seul dépendant du CNRS.

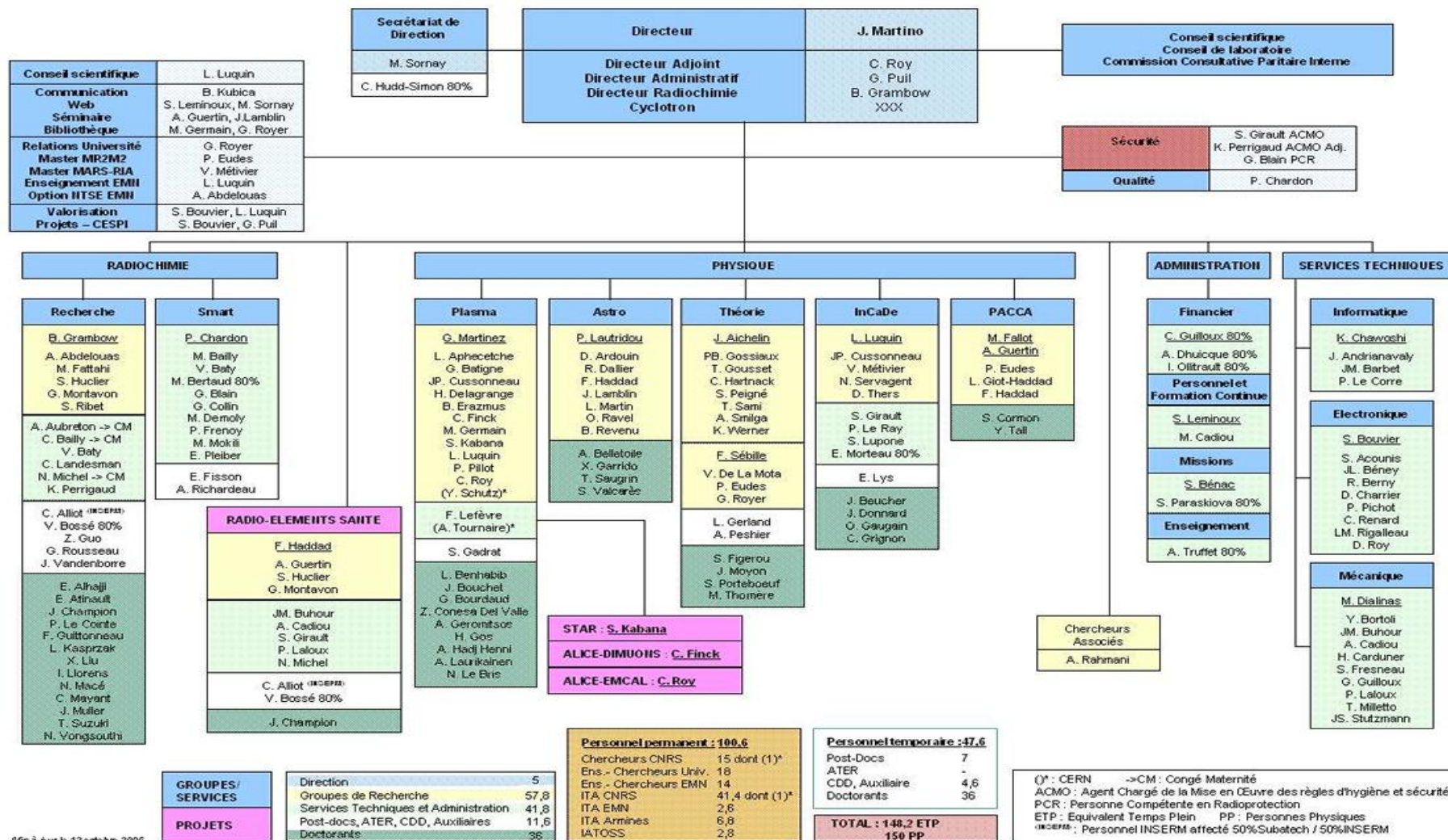
Le principal aspect développé par la partie recherche du groupe concerne l'étude du comportement des radioéléments, par une approche chimique, dans le milieu naturel soit dans le contexte du stockage profond des déchets nucléaires soit dans le domaine plus général de la radioécologie à l'interface biosphère /géosphère / hydrosphère. Une autre activité de recherche, en appui du service de métrologie, est le développement de nouvelles méthodes analytiques de détermination de la radioactivité dans l'environnement. Ces deux activités s'inscrivent dans l'axe « **Nucléaire, Energie, Matériaux et environnement** » du laboratoire Subatech.

Le groupe intervient également dans l'axe « **Nucléaire et Santé** » du laboratoire. Il apporte ses compétences dans le cadre d'activités de recherche en relation avec le domaine médical.

Ces recherches, à caractère appliqué et fondamental, s'appuient sur une activité transversale de développement analytique.

# LABORATOIRE DE PHYSIQUE SUBATOMIQUE ET DES TECHNOLOGIES ASSOCIEES

UMR 6457 – Ecole des Mines de Nantes, IN2P3/CNRS, Université de Nantes



Mis à jour le 12 octobre 2006

## I.2. MON ROLE EN QUELQUES MOTS

Je suis arrivé dans le groupe de Radiochimie du laboratoire Subatech en décembre 1998 en tant que chargé de recherche CNRS. Il s'agissait d'un jeune groupe créé par Monsieur Jean-Charles ABBE en 1993. Le laboratoire était alors reconnu pour ses activités de métrologie nucléaire (service SMART) et ses activités de recherche sur la chimie du Technétium et sur l'effet des bactéries sur la migration des radionucléides dans l'environnement. Mon projet de recherche CNRS s'inscrivait en complément des recherches menées (cf projet « colloïdes modèles »).

Mon arrivée au laboratoire a coïncidé avec celle du responsable actuel du groupe : Bernd Grambow. Son arrivée a eu pour conséquence un développement et une sensible réorientation des activités de recherche. Aussi, durant ces 8 années, j'ai également développé, en parallèle de mon projet CNRS, d'autres projets en cohérence avec la politique scientifique du groupe.

Au jour d'aujourd'hui, je suis responsable de deux projets intitulés « MATIERE COLLOIDALE » et « ARGILES COMPACTEES » qui s'inscrivent dans l'axe « **Nucléaire, Energie, Matériaux et environnement** » du laboratoire Subatech. Il s'agit de projets que j'ai développés. J'interviens également dans les projets « RADIOELEMENTS ET SANTE » et « BIOMATERIAUX » de l'axe « **Nucléaire et Santé** ». Il s'agit de projets coordonnés par d'autres laboratoires ligériens dans lesquels je suis l'interlocuteur à SUBATECH. Ces projets sont réalisés dans le cadre de collaborations nationales et internationales.

**L'ensemble des projets se focalisent autour d'un centre d'intérêt : l'étude des mécanismes d'interaction de solutés d'intérêt avec des molécules organiques et/ou avec des colloïdes minéraux dans le milieu aqueux. Quel que ce soit le projet, la démarche de modélisation des interactions se base d'une part sur une étude expérimentale macroscopique en solution/suspension décrivant le comportement du soluté en fonction des divers paramètres influents et d'autre part, sur une approche spectroscopique (lorsqu'elle est possible) décrivant la nature de l'interaction au niveau moléculaire.**

Ces recherches relèvent pour l'essentiel de la physico-chimie des interactions en solution et aux interfaces solide/liquide. J'ai pu développer dans le cadre de mes activités de recherche doctorale et post-doctorale des compétences sur le chimie de complexation et de coordination des actinides avec des molécules organiques en solution ou à l'interface liquide-liquide. Depuis mon entrée au CNRS, j'ai du élargir mes connaissances à la théorie des interactions à

l'interface solide/liquide. D'autre part, je me suis formé à l'utilisation de deux techniques spectroscopiques (EXAFS, Spectrofluorimétrie Laser Résolue en Temps, SLRT).

### **Mes activités en quelques chiffres**

Mes activités depuis mon entrée au CNRS peuvent être associées à deux périodes :

- 1999-2001 : j'ai démarré mon projet CNRS et développé les collaborations associées. Cette période se traduit par une activité de publication de 0.33 publications de rang A par an.
- 2002-2006 : j'ai élargi mon champs d'investigation et j'ai pu valoriser mes compétences/connaissances dans le cadre de programmes de recherches nationaux (programmes du CNRS, Cancéropôle grand ouest) ou européens (réseau d'excellence Actinet, projet intégré Funmig) et de contrats industriels. En terme de publications, cette période se traduit par 3.2 publications de rang A par an, 1 conférence invitée et deux exposés oraux dans des conférences internationales.

Pour la réalisation des projets, j'ai (co)-encadré deux thèses et je suis intervenu ponctuellement dans le cadre de trois autres thèses (soit 0,8 ETP sur la période 1999-2006). J'ai également encadré quatre post-doctorants (soit 0,7 ETP sur la période 1999-2006), quatre techniciens et un ingénieur (soit 0,9 ETP sur la période 1999-2006) et enfin 1 maître de conférence (soit 0,1 ETP sur la période 1999-2006).

Mes activités sont résumées dans les Tableaux I.1 et I.2.

### **Tableau I.1 : Présentation des projets**

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
"MATIERE COLLOIDALE"											
LES COLLOIDES MODELES	système Eu/APM/Al2O3			Système M(III)/APA/Al2O3							
Contrat(s) associé(s)							Rex ACTINET				
Personnel encadré *	D, 0,5							MC, 1			
Collaborations	IPHC, Strasbourg; IPN, Orsay			IPN, Orsay; INE, Karlsruhe; LSRM, Saclay; U. Chypre							
PROJET "CENTRE AUBE"					Mesure des Kd						
Contrat(s) associé(s)					Andra						
Personnel encadré *					T, 1,3 ; PD, 0,2						
Collaborations											
PROJET "SITE DE BURE"				perturbation par oxydation			perturbation alcaline				
Contrat(s) associé(s)				GDRs PRACTIS/FORPRO			PI FUNMI6				
Personnel encadré *				PD, 0,9				GDR PARIS			
Collaborations				G2R, Nancy; LAE, Evry			G2R, Nancy; SRSN, Poitiers				
"DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE"				AF4 + QELS,MALS / LIBD							
Contrat(s) associé(s)				Annexe du Contrat Plan Etat Région							
Personnel encadré *				IR, 0,8							
Collaborations											
"ARGILES COMPACTEES"											
		La "méthode capillaire"		Projet de stockage HAVL ARGILE			Etude de systèmes modèles				
Contrat(s) associé(s)				Andra			PI FUNMI6				
Personnel encadré *		PD, 1		T, 1				PAI "Tournesol"			
Collaborations						D, 1		PD, 1			
								LC, Belgique; LAIEM, Nantes			
"BIOMATERIAUX"											
				biomatériaux au zolédronate			biomatériaux au Ga et mixtes				
Contrat(s) associé(s)				programme du CNRS « Matériaux Nouveaux - Fonctionnalités nouvelles »			ANR (programme blanc) MIADROS				
Personnel encadré *						2D, 0,3					
Collaborations				LSO, Nantes; unité INSERM 99-03, Nantes			LSO, Nantes; unité INSERM 99- 03, Nantes				
"RADIO-ELEMENTS ET SANTE"											
						Production, extraction et conditionnement de l'astate-211					
Contrat(s) associé(s)						Cancéropole du Grand-Ouest					
Personnel encadré *								PD, 1			
Collaborations						CERI, Orléans; LSO, Nantes; ENSC, Rennes; U 601, Nantes					

\* MC: Maître de conférence; PD: Post-doctorant; D: Doctorant; IR: Ingénieur de recherche; T: technicien. Chiffre: personnel encadré en Equivalent Temps Plein.



**Tableau I.2. Présentation des contrats / programmes de recherche associés aux projets**

Origine du contrat	Etude Associée	Montant global du contrat	Montant associé à l'étude me concernant	Responsabilité	Remarque
Programme PACE du CNRS; GDR PARIS (2005-2007)	"site de bure" / "matière colloïdale"; Mobilisation du kérogène des argilites du Callovo-Oxfordien sous perturbation alcaline et propriétés de rétention/complexation	10 k€		Responsable du projet; activité de coordination	Montant demandé en complément de celui reçu pour cette étude dans le PI FUNMIG
Programme PACE du CNRS; GDRs PRACTIS/FORPRO (2002-2004)	"site de bure" / "matière colloïdale"; Mobilisation du kérogène des argilites du Callovo-Oxfordien et propriétés de rétention/complexation	—	30 k€	Responsable du projet vis-à-vis du GDR PRACTIS	—
Réseau d'excellence du 6ème PCRD ACTINET (2005-2006)	"colloïdes modèles" / "matière colloïdale" ; Utilisation de l'Acide Polyacrylique comme "modèle" des Substances humiques	9 k€	4 k€	Responsable du projet; activité de coordination	—
Contrat Andra (2003)	"Centre de l'Aube"/ "matière colloïdale"; mesure des valeurs de Kd	95 k€		Responsable du projet	Gestion du projet sous assurance qualité
Annexe du Contrat Plan Etat Région (2002-2006)	"Développement analytique"/ "matière colloïdale"	150 k€		Responsable du développement	—
PAI "Tournesol" (2006-2007)	"Argiles compactées" Etude des systèmes modèles	1 k€		Responsable du projet pour la partie Française	Montant destiné aux échanges avec l'Université de Leuven dans le cadre de l'étude menée dans le PI "FUNMIG"
PI Funmig (2005-2008)	Projet Intégré du 6ème PCRD; Participation de Subatech dans 5 études dont deux en relation avec mes projets ("Argiles compactées" Etude des systèmes modèles; "site de bure"/"matière colloïdale", perturbation alcaline)	147 k€	80 k€	Responsable d'étude	Responsable du projet SUBATECH: Bernd Grambow, Subatech
Contrat Andra (2002-2004)	"Argiles compactées" Projet de stockage HAVL, Argiles	243 k€	40 k€	Responsable d'étude	Responsable du projet: Massoud Fattahi, Subatech
Cancéropole du Grand-Ouest (2003-2006)	"radioélément et santé" Vectorisation de l'astate-211 pour des applications en radio-immunothérapie	—	98 k€	Responsable d'étude; activité de coordination	Responsable du projet: Michel Chérel, U-601, Nantes
programme du CNRS « Matériaux Nouveaux - Fonctionnalités nouvelles » (2002-2004)	"Biomatériaux"	90 k€	13 k€	Responsable d'étude	Responsable du projet: Bruno Bujoli, LSO, Nantes
ANR MIADROS, programme blanc (2005-2008)	"Biomatériaux"	662 k€	67 k€	Responsable d'étude	Responsables du projet: Bruno Bujoli, LSO, Nantes; J-M Boulet U 99-03, Nantes

Mon rapport sera divisé en trois parties :

La première partie est constitué d'un CV et de la liste exhaustive de mes publications.

Mes activités de recherche seront présentées dans une deuxième partie. Tout d'abord, un rapide résumé de mes activités doctorale et post-doctorale sera présenté. Ensuite, les projets de recherche auxquels je participe ou j'ai participé dans le groupe de radiochimie du laboratoire Subatech seront décrits dans leur contexte. Un résumé succinct des résultats sera donné.

Je terminerai mon rapport en présentant mes perspectives de recherche à moyen terme (2009).

Le lecteur trouvera dans les annexes la signification des abréviations utilisées dans le manuscrit ainsi que les publications les plus significatives auxquelles il pourra se référer pour plus de détails.

## PARTIE II : MON CV

**Gilles MONTAVON**

Subatech Laboratory, 4 rue Alfred Kastler, 44340 Nantes Cédex 03

☎ 02 51 85 84 20

**E-mail :** montavon@subatech.in2p3.fr

35 years old, Married , 3 children

<p align="center"><b>Ph-D IN INORGANIC CHEMISTRY</b> <b>Speciality : Radiochemistry</b></p>
---

My research program is based on the understanding of how the interaction mechanisms are working between radio-isotopes and mineral and/or organic phases in aqueous solution.

### SCIENTIFIC EXPERIENCES

- **Modelling the mechanisms out of or at equilibrium using various calculation codes (PHREEQC, FITEQL, MAKSIMA)**

Good knowledge on the adsorption/complexation phenomena that occur between ions and mineral (clays, oxides) and organic (ligands, polyelectrolytes) phases.

- **Good knowledge of the techniques/methods allowing the study of the behaviour of radio-isotopes at ultra-traces concentrations.**
- **Good knowledge of the spectroscopic methods TRLFS, EXAFS.**
- **Experimentation in radiochemistry** (Nuclear metrology, manipulation with non-sealed radioactive sources, work in glove boxes).

### RESEARCH PROJECTS AND EMPLOYEMENT CAREER

**1999- ?** PERMANANT RESEARCHER POSITION AT THE NATIONAL CENTER FOR SCIENTIFIC RESEARCH ( NCSR), SUBATECH LABORATORY (NANTES).

SUPERVISION OF STAFF (PER YEAR): 1 POST-DOCTORATE FELLOW, 1 PH-D STUDENT, 1 TECHNICIAN.

**PROJECT « COLLOIDAL MATTER »:** Effect of the organic colloidal matter on the circulation of radioelements through the environment. Studies regarding basic interactions within model systems and contribution to the safety assessment of near-surface and deep geological disposals of nuclear waste in France.

*6<sup>th</sup> FWP of the EC : FUNMIG (2005-2008, 40 k€). ACTINET joint project (2005-2006 ; 4 k€, coordinator) ; ANDRA contract (2003, 95 k€, coordinator) ; NCSR program "PACE" (2005-2007, 10 k€ ; 2002-2004, 30 k€ ; coordinator).*

**PROJECT « COMPACTED CLAY MEDIA » :** Retention of radioelements on compacted clay media in relation with the deep geological disposal in France.

*6<sup>th</sup> FWP of the EC: FUNMIG (2005-2008, 40 k€). ACTINET joint project (2006-2007 ; 4 k€, coordinator) ; ANDRA contract (2002-2004, 40 k€) ; "PAI" Tournesol from the french Ministry for foreign affairs (2006-2007, 1 k€) .*

**PROJECT «RADIOELEMENTS AND HEALTH »:** Production, purification and basic chemistry of astatine-211, a promising candidate for alpha-radioimmunotherapy.

*French program "Cancéropole du grand ouest" (2003-2006, 98 k€) ; National Research Agency (2006-2008, 150 k€, coordinator).*

**PROJECT «BIOMATERIALS»:** Contribution to the realization of biomaterials for osteoporetic diseases (modelling,  $^{14}\text{C}$ -tracer experiments).

*National Research Agency (2005-2007, 67 k€) ; NCSR program “Matériaux Nouveaux – Fonctionnalités nouvelles” (2002-2004, 13 k€).*

**1998** POSTDOCTORAL FELLOW ; INSTITUTE OF RADIOCHEMISTRY, MAINZ (GERMANY).

Complexation of U(VI) and Pu(VI) with humic substances at trace concentrations.

*4<sup>th</sup> FWP of the EC : project “HUMICS” (Marie Curie grant).*

**1993-1996** PH-D, IRES, STRASBOURG

Liquid-liquid extraction of U(VI), Np(V) and Th(IV) with calix[4]arenes and effect of alkali ions  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$

## OTHER EXPERIENCES

**2000- ?** Readings in chemistry and radiochemistry, ~80 hours per year

**1997** NATIONAL MILITARY SERVICE AS “SCIENTIFIQUE DU CONTINGENT”, DIRECTION OF THE MILITARY INFORMATION, CREIL (FRANCE).

## EDUCATION HISTORY

**Oct. 1996 :** Ph-D in Inorganic chemistry, speciality: radiochemistry – Univ. Paris XI.

**June 1993 :** Master of research in radiochemistry, University Paris XI.

**Juin 1992 :** Master (level 1) in chemistry, University “Louis Pasteur”, Strasbourg.

## LANGUAGES

**English:** read, written and spoken

**German:** school notions

## REFERENCES

- Bernd Grambow, Professor at the “Ecole des Mines de Nantes”, Subatech laboratory, Nantes (France) e-mail: [bernd.grambow@subatech.in2p3.fr](mailto:bernd.grambow@subatech.in2p3.fr), ☎ +33 (0)251858470
- Horst Geckeis, senior scientist and head of the analytical department ; INE-FZK, Karlsruhe (Germany) [horst.geckeis@ine.fzk.de](mailto:horst.geckeis@ine.fzk.de), ☎ +49 7247824992
- Gilles Duplatre, Research Director at the IPHC, Strasbourg (France), e-mail: [gilles.duplatre@ires.in2p3.fr](mailto:gilles.duplatre@ires.in2p3.fr), ☎ +33 (0)388106416.

## 1. REVUES À ACOMITÉ DE LECTURE

A96-1 : G. Montavon, G. Duplâtre, Z. Asfari, J. Vicens: **Solvent extraction of sodium and potassium ions by a tetra-carboxylated calix[4]arene.** *New J. Chem.* **20**, 1061 (1996).

A96-2 : G. Montavon, G. Duplâtre, Z. Asfari, J. Vicens: **Effect of alkali ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) on the solvent extraction of U(VI) with a di-carboxylated calix[4]arene.** *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **210**, 87 (1996).

A97-1 : G. Montavon, G. Duplâtre, N. Barakat, M. Burgard, Z. Asfari, J. Vicens: **Solvent extraction of sodium and potassium ions by di-carboxylated calix[4]arenes.** *J. Incl. Phenom.* **27**, 155 (1997).

A97-2 : G. Montavon, G. Duplâtre, Z. Asfari, J. Vicens: **Solvent extraction of uranium(VI) and thorium(IV) with a tetra-carboxylated calix[4]arene and effect of alkali ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).** *Solv. Extr. Ion Exch.* **15**, 169 (1997).

A98-1 : N. Barakat, M. Burgard, Z. Asfari, J. Vicens, G. Montavon, G. Duplâtre: **Solvent extraction of alkaline-earth ions by di-carboxylated calix[4]arenes.** *Polyhedron* **17**, 3649 (1998).

A00-1 : G. Montavon, A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J.V. Kratz and N. Trautmann : **Complexation of Uranium(VI) with Humic Acid at low Metal Ion Concentrations by Indirect Speciation Methods.** *Radiochim. Acta* **88**, 17 (2000).

A02-1 : G. Montavon, S. Markai, I. Billard, A. Nehlig and B. Grambow: **Complexation and luminescence spectroscopic studies of europium(III) with polymaleic acid.** *Radiochim. Acta* **90(5)**, 289 (2002).

A02-2 : G. Montavon, S. Markai, B. Grambow: **Complexation Studies of Eu(III) with Polyacrylic Acid either free in solution or adsorbed onto alumina.** *Radiochim. Acta* **90**, 689 (2002).

A02-3 : L. Vichot, G. Ouvrard, G. Montavon, M. Fattahi, Cl. Musikas, B. Grambow : **XAS study of technetium (IV) polymer formation in mixed sulphate/chloride media.** *Radiochim. Acta* **90**, 575 (2002).

A02-4: G. Montavon, S. Markai, Y. Andrès and B. Grambow: **Complexation Studies of Eu(III) with Polymaleic Acid adsorbed onto Alumina: effect of organic polymer loading and metal ion concentration.** *Environ. Sci. Technol.* **36(15)**, 3303 (2002).

A03-1 : S. Markai, G. Montavon, Y. Andres and B. Grambow : **Transfer of Eu(III) associated with polymaleic acid to *Bacillus subtilis*.** *Appl. Radiat. Isotopes* **58**, 161 (2003).

A03-2 : S. Markai, Y. Andrès, G. Montavon and B. Grambow: **Study of the interaction between europium (III) and *Bacillus subtilis* fixation sites, biosorption modeling and reversibility.** *J. Coll. Inter. Sci.* **262**, 351 (2003)

A03-3 : G. Montavon, B. Grambow: **Study of the reversibility of the interaction between Eu and polyacrylic acids.** *New J. Chem.*, **27**, 1344 (2003)

A03-4: Wang X. K., Montavon G., Grambow B: **A new experimental design to investigate the concentration dependent diffusion of Eu(III) in compacted bentonite.** *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **257**, 239 (2003).

A04-1: Montavon, G., Rabung, T., Geckeis, H., Grambow, B: **Interaction of Eu(III)/Cm(III) with alumina-bound poly(acrylic acid): sorption, desorption and spectroscopic studies.** Environ. Sci. Technol. **38**, 4312 (2004).

A05-1: Mathieu, J.-M.; Zammattio, F.; Le Grogne, E.; Paris, M.; Cahingt, B.; Montavon, G.; Quintard, J.-P. **Polymer-supported Organotin reagents for regioselective halogenation of aromatic amines.** J. Org. Chem., **70**, 2870 (2005).

A05-2: Roussière, H.; Montavon, G.; Laib, S.; Janvier, P.; Alonso, B.; Fayond, F.; Petit, M.; Massiot, D.; Bouler, J.-M.; Bujoli, B. **Hybrid materials applied to biotechnologies: coating of calcium phosphates for the design of implants active against bone resorption disorders.** J. Mater. Chem., **15** 3869 (2005).

A06-1 I. Billard, G. Montavon, S. Markai, C. Galindo : **Experimental evidence for the influence of the excitation wavelength on the value of the equilibrium constant as determined by Time-Resolved Emission Spectroscopy.** Radiochim. Acta, **94** 275 (2006).

A06-2: F. Poineau, M. Fattahi, G. Montavon, B. Grambow : **Condensation mechanisms of tetravalent technetium in chloride media.** Radiochim. Acta, **94** 291 (2006).

A06-3 G. Montavon, P. Janvier, C. Hennig, B. Grambow : **Comparison of complexed species of Eu in Alumina-bound and free Polyacrylic Acid. A spectroscopic study.** J. Coll. Inter. Sci., **300**, 482 (2006)

A06-4 G. Montavon, E. Alhajji, B. Grambow : **Study of the interaction of Ni<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> on MX-80 bentonite; effect of compaction using the “capillary method”** Environ. Sci. Technol.; **2006**; 40(15) pp 4672 - 4679

A06-5 : B. Grambow, M. Fattahi, G. Montavon, E. Giffaut : **sorption of Cs, Ni, Pb, Eu(III),Am(III), Cm, Ac(III), Tc(IV), Th, Zr, and U(IV) on MX 80 Bentonite: an experimental approach to assess model uncertainty.** Radiochim. Acta, **94**, 627 (2006).

A06-6: B. BUJOLI, H. ROUSIERE, G. MONTAVON, S. LAIB, P. JANVIER, B. ALONSO, F. FAYON, M. PETIT, D. MASSIOT, J.-M. BOULER, J. GUICHEUX, O. GAUTHIER, S.M. LANE, G. NONGLATON, M. PIPELIER, J. LEGER, D.R. TALHAM et C. TELLIER. **Novel phosphate-phosphonate hybrid nanomaterials, applied to biology.** Progress in Solid State Chemistry **34**, 257 (2006).

A07-1: G. Montavon, S. Markai, S. Ribet, T. Rabung, H. Geckeis and B. Grambow: **Modeling the complexation properties of mineral-bound organic polyelectrolyte; An attempt of comprehension using the model system Alumina/Polyacrylic Acid/M (M=Eu, Cm,Gd)** J. Coll. Inter. Sci., **305**, 32 (2007)

## 2. PROCEEDINGS A COMITE DE LECTURE

P00-1 : S. Markai, G. Montavon, Y. Andrès and B. Grambow: **Complexation of Eu(III) onto Polymaleic acid either free in solution or sorbed onto alumina.** 5<sup>th</sup> International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Pontresina, Suisse, p. 656, vol. 2 (2000).

## 3. COMMUNICATIONS ORALES A DES CONGRES

C03-1: G. Montavon, T. Rabung, H. Geckeis and B. Grambow: **Interaction of Eu with alumina-bound polyacrylic acid. Sorption, desorption and spectroscopic studies.** Migration, Gyeongju, Corée, 21-26 septembre (2003).

C04-1: B. Grambow, M. Fattahi, G. Montavon: **Radioelement solubility, speciation and solid-solution partitioning in clay systems**. *9th FECS conference on chemistry and the Environment*, Bordeaux, France, 29.08-1.09 (2004).

C05-1 (*conférence invitée*): G. Montavon, S. Markai, T. Rabung, H. Geckeis and B. Grambow **Are the complexation properties of soluble humic substances and mineral -bound humic substances identical? An attempt of understanding using the model system Alumina/Polyacrylic Acid/M(III) (M=Eu, Cm)**. *WOMM*, 2005; 16-17 novembre, 2005, Toulon (France).

C05-2 : R. Michels, P. Faure, M. Elie, G. Montavon, M. Azouazi, V. Moulin, P. Reiller, F. Casanova, F. Mercier, N. Barré, P. Michel, Y. Hautevelle, D. Bartier, L. Martinez, B. Grambow : **EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF COLLOIDS AND EU(III)/NI(II) ADSORPTION PROPERTIES OF THE CALLOVO-OXFORDIAN CLAYSTONE FROM BURE (FRANCE)**. *Clays in Natural & Engineering Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Tours (France), Mars 2005

#### 4. RAPPORTS TECHNIQUES (CONTRATS INDUSTRIELS)

RAP-03-1 : G. Montavon, M. Mokili, B. Delestre, V. Bosse, B. Grambow : **ETUDE DE LA SORPTION DE TOXIQUES CHIMIQUES ET DE RADIONUCLEIDES SUR DES ECHANTILLONS DE SOL DU CENTRE AUBE**, ANDRA report SUR RP 0SUB 03-006, 2003.

RAP-03-2 : G. Montavon, M. Azouazi, V. Bosse, A. Abdelouas, B. Grambow : **ETUDE DE LA SORPTION DE TOXIQUES CHIMIQUES ET DE RADIONUCLEIDES SUR DES SABLES APTIENS**, ANDRA report SUR RP 0SUB 03-005, 2003.

RAP-05-1: M. Fattahi, G. Montavon, C. Moisan, B. Grambow : **COMPORTEMENT DES RADIONUCLEIDES ET DES TOXIQUES CHIMIQUES AU SEIN DES MATERIAUX ARGILEUX POUR LE PROJET DE STOCKAGE HAVL ARGILE**. ANDRA report REC2006-MF5, 2005.

RAP-05-2 : **REFERENTIEL DU COMPORTEMENT DES RADIONUCLEIDES ET DES TOXIQUES CHIMIQUES D'UN STOCKAGE DANS LE CALLOVO-OXFORDIEN JUSQU'A L'HOMME**. Contribution aux chapitres 4 et 5, 2005.

#### 3. COMMUNICATIONS ECRITES A DES CONGRES

C93-1 : G. Montavon, G. Duplâtre, Z. Asfari, J. Vicens: **Solvent extraction of U(VI) and Np(V) by a calix[4]arene bearing carboxylic groups**. *Fifth International Conference on the Separation of Ionic Solutes*, SIS'93, Stara Lesna, Slovaquie, 27 septembre-1er octobre (1993).

C95-2 : G. Montavon, G. Duplâtre, Z. Asfari, J. Vicens: **Complexation of actinide and alkali metal cations by carboxylated calix[4]arenes**. *Fifth International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere*, Saint-Malo, France, 10-15 septembre (1995).

C96-1 : G. Duplâtre, G. Montavon, Z. Asfari, J. Vicens: **Complexation of actinide cations by carboxylated calix[4]arenes**. *NRC4*, Saint-Malo, France, 8-13 septembre (1996).

C00-2: S. Markai, G. Montavon, Y. Andrès and B. Grambow: **Complexation of Eu(III) onto Polymaleic acid either free in solution or sorbed onto alumina.** *5<sup>th</sup> International Conference on Nuclear and Radiochemistry*, Pontresina, Suisse, 3-8 Septembre (2000).

C01-1 : G. Montavon, S. Markai and B. Grambow. **Complexation of Eu(III) by polyacrylic acid either free in solution or sorbed onto alumina.** *Migration*, Bregenz, Autriche, 17-21 septembre (2001).

C01-2 : X. Wang, G. Montavon and B. Grambow. **Evaluation of a new experimental design to investigate the concentration dependent diffusion of radionuclides in compacted bentonite.** *Migration*, Bregenz, Autriche, 17-21 septembre (2001).

C01-3 : S. Markai, G. Montavon, Y. Andrès, B. Grambow. **Contribution to the understanding of the transfer of Eu (III) between Bacteria and Humic Substances either free in solution or adsorbed onto a mineral phase.** *Migration*, Bregenz, Autriche, 17-21 septembre (2001).

C05-1 : G. Montavon, E. Alhajji, D. Le Botlan, B. Grambow. **STUDY OF THE INTERACTION OF  $\text{SeO}_3^{2-}$ , I,  $\text{Cs}^+$  AND  $\text{Ni}^{2+}$  ON CONSOLIDATED BENTONITE.** *Migration*, Avignon, France, 18-23septembre (2005).

C05-2 : E. Alhajji, G. Montavon, B. Grambow. **STUDY OF THE INTERACTION OF  $\text{SeO}_3^{2-}$ , I,  $\text{Cs}^+$  AND  $\text{Ni}^{2+}$  ON CONSOLIDATED BENTONITE.** *Clays in Natural & Engineering Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Tours (France), Mars 2005

C06-1: C. Alliot, G. Montavon, M. Chérel : Chemical basis properties of 211-astatine, a potential radionuclide in alpha-immunotherapy. *Euchems*, Budapest, Hongrie, 27-31 Aout (2006).

## 6. SEMINAIRES, WORKSHOPS

C94-1 : G. Montavon, G. Duplâtre, Z. Asfari, J. Vicens: **Extraction des actinides ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ) avec une série de calix[4]arènes fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques.** *Journées de radiochimie et de chimie nucléaire*, Orléans, France, 29-30 septembre (1994).

C95-1 : G. Montavon, G. Duplâtre, Z. Asfari, J. Vicens: **L'utilisation de complexants dans le domaine nucléaire.** *Rencontres jeunes chercheurs*, Aussois, France, 4-8 décembre (1995).

C98-1 : G. Montavon, A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J.V. Kratz and N. Trautmann : **Complexation of Actinides at Low Metal Ion Concentrations with Humic Acids.** *Meeting related the contract CCE 27 "HUMICS"*. Gif-sur-Yvettes, France, 11-12 mai (1998).

C98-2 : G. Montavon, A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J.V. Kratz and N. Trautmann : **La Technique d'Electrophorèse Appliquée à la Caractérisation des Interactions de Polluants avec le Milieu Naturel.** *Journées Francophones Jeunes Physico-Chimistes*, Montpellier, France, 7-9 juillet, (1998).

C98-3 : G. Montavon, A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J.V. Kratz and N. Trautmann : **Complexation de U(VI), à l'Etat de Traces, avec les Acides Humiques.** *Journées Nationales de Radiochimie*, Nantes, France, 3-4 septembre (1998).

C98-4 : G. Montavon, A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J.V. Kratz and N. Trautmann : **Complexation of U(VI) and Pu(VI) at low Metal Concentrations with Humic Acids.** *Workshop "Einfluß von Huminstoffen auf das Migrationsverhalten radioaktiver und*



*nichtradioaktiver Schadstoffe unter naturnahen Bedingungen"*, Karlsruhe, Allemagne, octobre (1998).

C98-5 : G. Montavon, A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J.V. Kratz and N. Trautmann : **Complexation of U(VI) and Pu(VI) at Low Metal Ion Concentrations with Humic Acids.** *Meeting related the contract CCE 27 "HUMICS"*. Leuven, Belgique, 19-20 Novembre (1998).

C99-1 : G. Montavon, A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J.V. Kratz and N. Trautmann : **Complexation de U(VI), à l'Etat de Traces, avec les Acides Humiques par Spéciation indirecte.** *Journées GDR PRACTIS*, Villeneuve-lès-Avignon, France, 24-26 février (1999).

C00-1: G. Montavon, S. Markai, Y. Andrès, B. Grambow et I. Billard : **Adsorption de Eu sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifié à la surface par des quantités variables de matière organique. Etude du système de référence Eu/matière organique.** *Journées GDR PRACTIS*, Villeneuve-lès-Avignon, France, 17-18 février (2000).

C00-3: S. Markai, G. Montavon, Y. Andrès and B. Grambow: **Complexation de Eu(III) avec l'acide polymaléique soit libre en solution soit adsorbé sur l'alumine.** *7<sup>èmes</sup> Journées Nationales de la radiochimie et de la Chimie Nucléaire*, Orsay, France, 27-29 Septembre (2000).

C00-4, G. Montavon : **Génèse des colloïdes, isothermes et réversibilité d'adsorption.** *Atelier entre les GDRS PRACTIS et FORPRO*, Nantes, France, 6 octobre (2000).

C04-1 E. Alhajji, D. Le Botlan, G. Montavob, B. Grambow : **Retention of toxic substances on consolidated porous systems. Characterization of the state of water by means of low field proton NMR and determination of Kd values using capillaries.** SOPRO 2004 \_ International workshop on sorption processes at oxide and carbonate mineral water interfaces, Karlsruhe, 25-26 mars (2004).

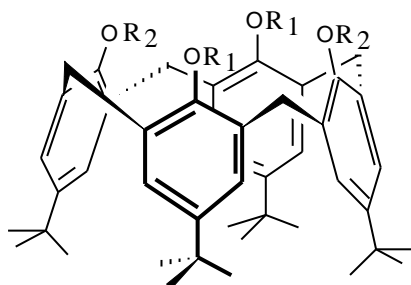
C04-2: G. Montavon, T. Rabung, H. Geckeis, B. Grambow: **Sorption de Eu(III), Cm(III) sur des colloïdes organo-minéraux modèles.** *Journées de Radiochimie et Chimie Nucléaire*, Gujans-Mestras, 26-27 septembre (2004)

# PARTIE III : MES ACTIVITES DOCTORALES ET POST-DOCTORALES

## III.1. MON DOCTORAT

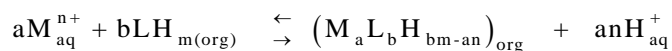
L'étude s'inscrivait dans le cadre d'un vaste programme de recherche concernant les propriétés complexantes de nouveaux ligands macrocycliques, les calixarènes, vis-à-vis des ions actinide. Les calixarènes sont des oligomères cycliques constitués d'unités phénoliques, reliées en méta par des ponts méthyléniques. La possibilité de greffer sur ces squelettes hydrocarbonés une grande variété de fonctions chimiques, ainsi que de faire varier la taille et la conformation de ces molécules, offre a priori un intérêt considérable pour moduler au gré leur efficacité comme leur sélectivité de complexation.

Ce travail s'intéressait aux propriétés d'extraction et à la sélectivité vis-à-vis des ions actinide  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$  et  $\text{Th}^{4+}$  de deux calix[4]arènes fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques (Figure III.1), dans le chloroforme et le 1,2-dichloroéthane. Les études ont montré que les deux ligands  $\text{LH}_2$  et  $\text{LH}_4$  se comportent différemment vis-à-vis des ions actinide selon qu'on soit en présence ou en absence d'ion alcalin ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). C'est pourquoi, une partie de ce travail portait également sur l'extraction des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  par ces ligands.



**Figure III.1** Structure des calix[4]arènes étudiés :  $\text{LH}_4$  ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2\text{COOH}$ ) et  $\text{LH}_2$  ( $\text{R}_1=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}_2=\text{CH}_2\text{COOH}$ ) dans la conformation cône.

Le processus d'extraction correspond à un échange entre les protons du calix[4]arène carboxylé  $LH_m$  ( $m=2, 4$ ), dissous dans le chloroforme ou le 1,2-dichloroéthane, et le cation,  $M^{n+}$ , présent dans la phase aqueuse :



Les paramètres influençant l'équilibre d'extraction (pH, concentrations nominales des espèces), ont été étudiés pour déterminer les stoechiométries des espèces extraites  $a:b$  et leurs constantes d'extraction associées :

$$K_{ab}(M) = \frac{[M_aL_bH_{bm-an}]_{org} [H^{+}]_{aq}^{an}}{[LH_m]_{org}^b [M^{n+}]_{aq}^a} \Gamma_{ab}$$

où  $\Gamma_{ab}$  implique les coefficients d'activité du proton et du cation  $M^{n+}$  dans la phase aqueuse.

Les diverses sélectivités rencontrées sur la base des données d'extraction ont été discutées. Pour certains complexes avec les ions alcalins, des études structurales par R.M.N. du proton ont été réalisées.

### **Extraction des ions alcalins par $LH_2$ et $LH_4$ dans la chloroforme et le 1,2-dichloroéthane (annexe, A96-1)**

Pour  $LH_2$ , est apparue l'importance du diluant utilisé lors des extractions. En effet, dans le chloroforme, des espèces 1:1 et 2:1 ont été caractérisées alors que les expériences d'extraction dans le 1,2-dichloroéthane sont gênées partiellement par la formation d'une troisième phase. Dans ce dernier cas, seules les espèces 1:1 ont été mises en évidence, ainsi que le complexe  $Na_2L$ , à des pH fortement basiques, après disparition du précipité. L'origine du précipité est attribuée à la présence du complexe 2:1 dans la phase organique.

$LH_2$  présente une sélectivité d'extraction en faveur du sodium par rapport au potassium, quelle que soit la nature du complexe formé. Elle est faible pour les espèces 1:1 mais importante dans le domaine d'existence des complexes 2:1.

Pour les complexes 1:1, la sélectivité reflète celle déjà observée pour les calix[4]arènes fonctionnalisés et bloqués dans la conformation cône, en raison de la pseudo-cavité que présentent ces molécules dans cette conformation, mieux adaptée à la complexation de  $Na^{+}$

que de  $K^+$ . Cependant, les études par R.M.N. du proton sur le complexe KLH, montrent que lors de la complexation de  $K^+$ , la molécule de  $LH_2$ , initialement dans la conformation cône, se réarrange dans la conformation cône partiel, idéale pour la complexation de  $K^+$ . La mobilité conformationnelle de  $LH_2$  apparaît donc comme facteur déterminant pour une moindre sélectivité  $Na^+/K^+$ .

Pour les complexes binucléaires, la sélectivité  $Na^+/K^+$  rencontrée est forte. A l'inverse, des études antérieures ont montré que des calix[4]arènes semblables à  $LH_2$  et formant également des complexes binucléaires avec les ions  $Na^+$  et  $K^+$ , ne font aucune discrimination entre ces deux ions dans le méthanol. Sur la base de ces résultats, nous avons conclu que l'origine de la forte sélectivité observée dans le système biphasique résulte d'interactions spécifiques solvant-complexe intervenant lors du processus d'extraction.

Cette différence de comportement du ligand dans un système biphasique par rapport à un système monophasique est encore plus apparente pour  $LH_4$ . En effet, les résultats avec ce ligand sont apparus totalement différents de ceux trouvés dans le méthanol (données de la littérature). Dans ce dernier cas, un complexe 1:1 a été caractérisé, alors que  $LH_4$  forme une espèce binucléaire 2:1 dans le chloroforme ; dans le 1,2-dichloroéthane, comme pour  $LH_2$ , l'étude n'a pas été possible en raison de la formation d'une troisième phase. D'autre part, la sélectivité d'extraction  $Na^+/K^+$  dans le système  $H_2O/CHCl_3$  est très forte, alors que celle de complexation est négligeable dans le système monophasique. De la même manière que pour le diacide, nous avons conclu que cette forte sélectivité est liée à des interactions spécifiques solvant-soluté.

Des expériences d'extraction compétitives effectuées avec des solutions aqueuses contenant les ions  $Na^+$  et  $K^+$  ont montré la présence, dans le chloroforme, des espèces mixtes  $NaKLH_2$  et  $NaKL$  avec  $LH_4$  et  $LH_2$ , respectivement, qui a pour conséquence de diminuer fortement la sélectivité  $Na^+/K^+$  mise en évidence lorsque les ions alcalins sont étudiés isolément. C'est la première fois que de tels complexes ont été caractérisés lors de la complexation des ions alcalins avec les calix[4]arènes fonctionnalisés.

### **Extraction des ions actinide, $An^{n+}$ , par $LH_2$ et $LH_4$ ([annexe, A97-2](#))**

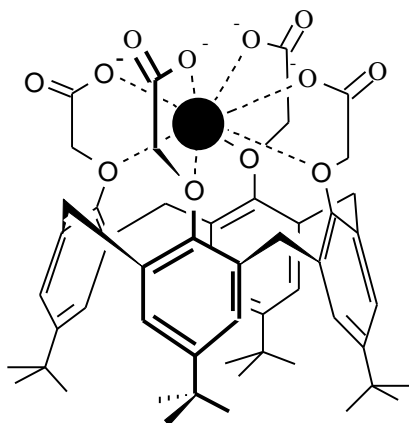
Comme pour les alcalins, le 1,2-dichloroéthane favorise la formation de précipités lors de l'extraction des ions  $An^{n+}$  avec  $LH_4$ , alors que ce n'est pas le cas avec le chloroforme. Pour  $LH_2$ , ce dernier solvant a été utilisé pour toutes les expériences, alors que  $C_2H_4Cl_2$  a été

employé uniquement lors de l'extraction de U(VI) : les résultats montrent que la nature du solvant n'affecte pas significativement l'extraction de l'ion uranyle.

En absence de sel de fond et excepté pour le système Th(IV)/LH<sub>4</sub>, l'efficacité d'extraction des actinides est faible, avec moins de 30% environ du métal extrait dans la phase organique dans les domaines de pH ( $3 < \text{pH} < 6$ ) et de concentration ( $5 \times 10^{-4} \text{M} < [\text{LH}_m] < 2 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{M} < [\text{An}^{n+}] < 1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) explorés. L'ordre de sélectivité pour LH<sub>4</sub> ( $\text{Th}^{4+} > \text{UO}_2^{2+}$ ) et pour LH<sub>2</sub> ( $\text{Th}^{4+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^+$ ) est le même que celui généralement rencontré pour les extractants conventionnels.

Une explication plausible quant à la faible affinité des calix[4]arènes vis-à-vis des cations actinyles U(VI) et Np(V) est liée au squelette de ces macrocycles qui apparaît être mal organisé pour adopter la structure penta- ou hexacoordinée plane requise par ces ions. Ceci est illustré par les stoechiométries des complexes caractérisées : LH<sub>2</sub> et LH<sub>4</sub> forment un complexe 1:2 avec U(VI) et Np(V), ainsi qu'un complexe 2:2 avec U(VI), respectivement, plutôt que des complexes 1:1.

A l'inverse, le dérivé tétracarboxylique apparaît idéalement préorganisé pour la complexation de Th(IV). En effet, la taille de la pseudo-cavité que présente LH<sub>4</sub> dans la conformation cône est ajustée à Th(IV) et on peut penser que ce dernier y est idéalement encapsulé (figure 2). En accord avec ces considérations, les expériences d'extraction montrent la formation d'un complexe 1:1 dans le chloroforme, avec une très forte constante d'extraction associée. La forte affinité que présente LH<sub>4</sub> pour Th(IV) par rapport à U(VI) conduit à une sélectivité Th(IV)/U(VI) importante. Cette dernière a été confirmée lors d'une extraction compétitive. Cependant, si la sélectivité Th(IV)/U(VI) reste bonne, elle est plus faible que celle attendue d'après les études effectuées lorsque les ions sont étudiés séparément, en raison de la présence d'un complexe impliquant la coextraction des deux ions actinide. Ce dernier n'a pas été caractérisé.



**Figure III.2** Structure hypothétique du complexe ThL.

Par contre, de la même manière que pour les ions actinyles, LH<sub>2</sub> présente une faible affinité pour Th(IV). En raison de la complexité des données expérimentales, l'espèce extraite n'a pas pu être caractérisée.

En présence de Na<sup>+</sup>, les ligands LH<sub>2</sub> et LH<sub>4</sub> forment des espèces hétéronucléaires impliquant la coextraction de l'ion alcalin avec les ions actinide étudiés. La présence de ces complexes mixtes conduit à une forte augmentation de l'efficacité d'extraction des actinides, par rapport aux systèmes étudiés en absence de sodium.

Pour LH<sub>4</sub>, la forte sélectivité Th(IV)/U(VI) observée en absence d'ion alcalin reste bonne en présence de Na<sup>+</sup>, bien que diminuée par la présence d'un complexe mixte Th(IV):U(VI):LH<sub>4</sub> déjà mis en évidence en absence de Na<sup>+</sup>. Par contre, pour LH<sub>2</sub>, l'ordre de sélectivité observé est différent de celui déterminé en absence d'ion alcalin :  $UO_2^{2+} \cong Th^{4+} \gg NpO_2^+$ .

La nature des espèces mixtes, de la forme générale  $An_aNa_cL_bH_{bm-c-an}$ , a été déterminée pour LH<sub>2</sub> avec An=Np(V) et U(VI) (a=1, b=2 et c=1 ou 2) et pour LH<sub>4</sub> avec An=U(VI) (a=b=c=1 ou 2). Pour le système Th(IV)/Na<sup>+</sup>/LH<sub>4</sub>, un complexe dans les proportions 1:1:1 a été mis en évidence, dans lequel le thorium se trouve probablement sous la forme d'une espèce hydrolysée  $Th(OH)_r^{4-r}$  (r=1-4). En raison de la complexité des données expérimentales, aucun équilibre n'a été caractérisé pour le système Th(IV)/Na<sup>+</sup>/LH<sub>2</sub>.

Pour l'uranium (VI), les expériences d'extraction avec LH<sub>2</sub> et LH<sub>4</sub> ont également été réalisées avec le cation plus volumineux, K<sup>+</sup>. Les stoechiométries des espèces extraites sont les mêmes que celles caractérisées en présence de Na<sup>+</sup>. Pour les deux ligands, l'extractibilité de U(VI) est plus prononcée en présence de Na<sup>+</sup> qu'en présence de K<sup>+</sup>.

## III.2. MON POST-DOCTORAT

Ce projet s'intéressait à l'étude des interactions des ions actinide ( $An(VI)=U(VI)$  et  $Pu(VI)$ ) avec la matière organique naturelle, et plus particulièrement les acides humiques (AH). Le travail portait sur l'étude de ces interactions pour les concentrations traces en ions métalliques ([annexe, A00-1](#)).

Dans ces conditions, les techniques spectroscopiques couramment utilisées pour la détermination des paramètres associés aux équilibres de complexation ne sont pas applicables. Des méthodes indirectes doivent être utilisées afin de caractériser, pour des conditions définies, la distribution  $An(VI) / An(VI)\text{-}HA$ . Dans ce travail, deux méthodes ont été testées. Dans les deux cas, la séparation entre l'ion actinide libre et l'ion actinide complexé était réalisée en jouant sur la différence de charge entre les deux espèces. Pour la première méthode, une résine anionique était utilisée afin d'adsorber sélectivement le complexe formé alors que dans le deuxième cas, un champ électrique était appliqué pour permettre la séparation.

Cette dernière méthode était opérationnelle à mon arrivée et avait déjà été testée avec succès avec les ions  $Np(V)$  et  $Sm(III)$ . Pour ce qui est de la méthode « résine anionique », celle-ci a été modifiée par rapport à celle décrite dans la littérature afin de faciliter sa mise en œuvre (passage d'un dispositif « colonne » à un dispositif « batch »).

Les résultats ont montré que la méthode « résine anionique » était applicable : les données obtenues étaient comparables à celles mesurées avec les techniques spectroscopiques. Par contre, dans le cas de la méthode « champ électrique », des différences étaient observées : la méthode conduisait à une sous-estimation de la force d'interaction entre  $An(VI)$  et  $HA$ . Cette différence était expliquée par l'effet du champ électrique qui perturbe l'équilibre de complexation.

# PARTIE IV : MES ACTIVITES DE RECHERCHE

## **AU CNRS (1998 -2006)**

### **IV.1. PROJET « MATIERE COLLOIDALE »**

Ce projet s'intéresse à l'effet de la matière colloïdale, et plus particulièrement de la matière organique colloïdale, sur le transport de la radioactivité dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. Il s'agit d'une étude à deux niveaux

- ❑ A un niveau fondamental pour la compréhension de processus encore mal compris qui contrôlent la mobilité ; dans ce cas, des constituants modèles sont utilisés (projet « **les colloïdes modèles** »)
- ❑ A un niveau appliqué en liaison avec le projet de stockage HAVL (Haute Activité et Vie Longue) Argile sur le site de Bure (projet « **site de Bure** ») et le Centre de Stockage de SurFace de l'Aube Moyenne Activité (CSFMA) (projet « **centre Aube** »). Dans ce cas, il s'agit d'études plus phénoménologiques dans lesquelles des composés naturels sont utilisés.

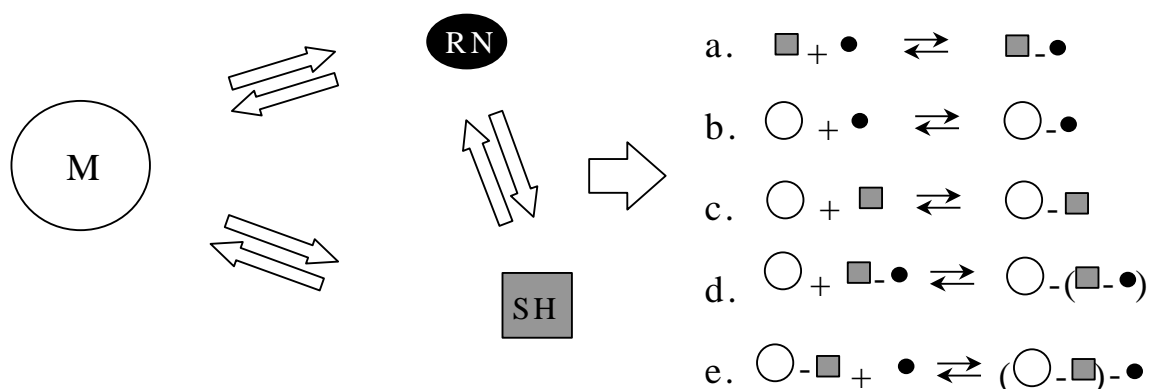
Ces études s'appuient sur une activité transversale de développement analytique pour la détection des colloïdes en taille (projet « **développement analytique** »). Deux méthodes d'analyses sont développées depuis 2002. La première concerne la caractérisation en taille des colloïdes à l'aide des techniques de [L.I.B.D.](#) (Laser Induced Breakdown Detection) et de [M.A.L.S.](#) (Multiple Angle Light Scattering). La deuxième concerne le fractionnement en taille des particules (cas des échantillons polydisperses) par [A.F.F.F.F.](#) (Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation). Je suis responsable de la coordination de cette activité. Pour cela, j'encadre depuis 2002 un ingénieur de recherche spécialiste des lasers, chargé de la mise en place de l'appareillage. L'installation étant encore actuellement en cours, je ne reviendrai pas sur ce point dans la suite du rapport.



#### IV.1.a. Les colloïdes modèles

Ce travail s'inscrit dans un programme de recherche dédié à la compréhension des interactions s'établissant dans le système ternaire Radioélément (RN) / phase minérale (M) / matière organique naturelle (substances humiques, SH). La modélisation du système est difficile compte tenu du nombre important de paramètres et d'équilibres à prendre en considération pour le traitement quantitatif (voir Figure IV.1) et le caractère hétérogène que présente les polyelectrolytes naturels (large distribution en poids moléculaire et présence de divers groupes fonctionnels).

Une question fondamentale reste aujourd'hui posée : que deviennent les propriétés de complexation du polyelectrolyte organique lorsque celui ci est adsorbé sur le solide? En d'autres termes, les équilibres (a) et (e) (figure IV.1) peuvent ils être décrits de la même manière ?



**Figure IV.1:** Equilibres principaux s'établissant entre les constituants du système ternaire constitué d'une phase minérale (M), de substances humiques (SH) et d'un radioélément (RN).

Le but de ce projet, que j'ai présenté au concours pour entrer au CNRS, est d'apporter de nouvelles informations pour répondre à cette question en utilisant un système simplifié. La simplification est basée aussi bien sur la nature des composés du système que sur la démarche scientifique suivie :

□ Le système ternaire est constitué d'alumine  $\gamma$  (sous forme colloïdale) et d'un acide polycarboxylique synthétique (APC), comme « modèle » des substances humique : ce sont

des polyélectrolytes présentant un type de groupements fonctionnels ce qui facilite l'interprétation des données de rétention (distribution homogène suite à son adsorption sur la phase minérale ; équilibre c, Figure IV.1, description simplifiée au niveau moléculaire et macroscopique). Les éléments étudiés sont les éléments trivalents M(III) (M=Eu, Cm, Gd).

□ Pour limiter le nombre d'équilibre à prendre en considération pour le traitement quantitatif, APC est immobilisé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour former le complexe APC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De cette manière, l'équilibre (e) qui nous intéresse peut être étudié sans tenir compte des équilibres a, c et d (voir Figure IV.1).

□ Finalement, la troisième simplification est que toutes les études d'interaction dans le système ternaire sont réalisées à pH=5, domaine pour lequel M(III) interagit spécifiquement avec la matière organique. On s'affranchit ainsi de l'équilibre b, dont la contribution à l'adsorption de M(III) sur APC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  est négligeable.

Le but final de cette étude est donc de comparer les interactions Eu/APC (eq. a, figure IV.1) et Eu/APC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (équilibre e, figure IV.1) pour estimer l'effet de l'adsorption de APC sur l'alumine sur ses propriétés de complexation vis-à-vis de M(III).

Deux APC ont été étudiés ; le premier est un acide polymaléique (APM). Ce dernier utilisé lors de la première phase (1999-2001) du projet est synthétisé à partir de pyridine et d'anhydride maléique. Il est considéré comme un modèle des acides fulviques si on se réfère aux caractéristiques physico-chimiques qu'il présente. La motivation principale d'utiliser ce polymère est qu'il pouvait être marqué au carbone 14 pour permettre une étude dans le système quaternaire : Eu/APM/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /bactérie ([annexe, A03-1](#)).

Un deuxième APC a été étudié dans une deuxième phase : l'acide polycarboxylique (APA) : il est commercial, présente une structure connue et peut être obtenu à différents poids moléculaires.

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
"MATIERE COLLOIDALE"								
LES COLLOIDES	système Eu/APM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Système M(III)/APA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
MODELES								
Contrat(s) associé(s)							Rex ACTINET	
Personnel encadré *	D, 0,5				MC, 1			
Collaborations	IPHC, Strasbourg; IPN, Orsay				IPN, Orsay; INE, Karlsruhe; LSRM, Saclay; U. Chypre			

## Les systèmes M(III)/APC

Ce travail avait pour but de décrire l'interaction M(III)/APC dans le système binaire (eq. a, figure IV.1) pour ensuite être comparée dans le système ternaire (eq. e, figure IV.1). L'étude a été réalisée à deux niveaux ; il s'agissait tout d'abord d'une étude de base pour comprendre et décrire les interactions. Il s'agissait ensuite d'une étude plus « appliquée » dans le but de comparer les systèmes « modèle » (utilisation de APC) et « naturel » (utilisation des substances humiques). Les résultats principaux seront présentés séparément dans la suite du manuscrit.

*Etude de l'interaction entre éléments trivalents et les acides polycarboxyliques* : l'étude de base a été réalisée avec APA. Les paramètres étudiés étaient le chargement en métal, les concentrations en APA et M et enfin la valeur de pH (3-6).

La mécanisme réactionnel a été étudié à pH=5 avec APA à 5000 et 50000 Da ([annexe, A03-3](#)). La réversibilité de l'interaction a notamment été examinée par comparaison des constantes d'interaction déduites des études de complexation et de dissociation. Dans le dernier cas, une résine était utilisée pour dissocier le complexe Eu-APA préalablement formé. Les résultats montrent que Eu, dans une première étape, interagit rapidement (à l'échelle de la microseconde) avec les groupes fonctionnels de APA probablement via des interactions électrostatiques. Ce processus est suivi par un ré-arrangement de la chaîne du polymère pour former un complexe de sphère interne. L'interaction Eu/APA est apparue complètement réversible.

La caractérisation du système à l'équilibre a été plus précisément étudié (détermination des espèces formées, description des données de complexation) dans une deuxième étude pour laquelle le domaine de pH étudié a été élargi (3-6) ([article en préparation](#)). Les conditions ont été choisies pour avoir au maximum 1 ion complexé par chaîne de polymère. La caractérisation de l'interaction au niveau moléculaire montre la formation d'un complexe 1:1 M:APA dans lequel 1 ion interagit avec une chaîne de polymère. L'analyse des espèces au

sein de la chaîne montre : i/ qu'une seule espèce est formée pour une valeur de pH donnée et ii/ l'existence d'une espèce distincte pour chaque valeur de pH. Le nombre d'espèces n'a pu être déterminé. Il s'agit plutôt d'un changement « continu » de la nature de l'espèce complexée lorsque la valeur de pH varie.

Ce résultat montre que la considération d'espèces 1:1, 1:2 et/ou 1:3 Eu :COO<sup>-</sup> par analogie avec les ligands simples (type acétate) généralement faite dans la littérature n'est pas valable pour le système M/APA. Il s'agit d'un nouveau résultat. L'origine du changement continu de spéciation au niveau de la première sphère de coordination de M (nombre total de coordination ? nombre de molécule d'eau ? nombre de fonctions carboxylates ? nature du mode de coordination ?) est en cours d'évaluation via l'aide de différentes techniques spectroscopiques (SLRT, Eu+Cm ; EXAFS). Ce changement continu pourrait être expliqué par la pré-organisation des groupes carboxylates qui varie en fonction du pH en raison du changement de conformation de la chaîne et du nombre de sites de coordination –COO<sup>-</sup> disponibles pour la complexation (et donc de la distance entre les sites).

La description des données de complexation à l'équilibre nécessite de considérer uniquement une seule espèce dans le domaine de pH étudié. Il n'apparaît donc pas possible de distinguer les différentes espèces déduites de l'étude spectroscopique. Une constante de stabilité moyenne caractérise donc l'interaction.

### *Comparaison avec les substances humiques*

Des similitudes spectroscopiques entre les systèmes « naturel » et « modèle » ont pu être observées avec APM. Pour le système Eu/APA, des similitudes avaient également été observées dans la littérature par SLRT. Ceci indique des environnements similaires pour M(III) entre les deux systèmes. Ceci peut être expliqué par la similitude des groupements fonctionnels que présentent les deux polyélectrolytes.

Par contre, au niveau mécanistique, les processus d'interaction apparaissent différents : dans la cas des SH, des réactions contrôlées par la cinétiques sont connues pour caractériser les interactions M(III)/SH. Ces réactions peuvent conduire à une complexation « irréversible » de l'ion trivalent par la matière organique. Ce type de réactions n'a pas été observé avec les APC. Ceci est expliqué par la différence de structure entre SH et APC. Ce résultat montre que l'origine de la non-réversibilité observée dans le système naturel doit être attribuée à la structure complexe des composés naturels et non à leur caractère polyélectrolyte comme cela

a pu être souligné dans la littérature. Ce résultat montre la limite quant à l'utilisation des APC comme « modèles » des SH.

### **Les systèmes M(III)/APC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Les études montrent que l'acide polycarboxylique se comporte différemment vis-à-vis de M(III) suivant qu'il est libre ou adsorbé. Ceci est lié à la différence de structure des APC entre les deux états. En solution, ces derniers sont « libres » et interagissent avec M(III) pour former des complexes n :1 pour lesquels n ions sont en interaction avec 1 chaîne de polymère. Une fois sur le solide, il faut voir ces derniers non comme des polymères isolés, mais comme un ensemble de chaînes organiques qui interagissent entre elles et s'agrègent pour former une couche organique. Dans ce cas, M(III) interagit avec les groupements carboxyliques de la couche organique, sans distinction de « l'unité polymérique »

Ceci se traduit au niveau moléculaire par une organisation spatiale des groupements carboxylique différente dans les deux états et donc à un environnement différent de M(III). Ceci a été montré par EXAFS avec APA : lorsque APA est adsorbé sur l'alumine, Eu est entouré de 4 molécules d'eau et de deux fonctions carboxylates dans un mode de coordination bidenté comme pour les groupements acétates. Lorsque APA est libre, un environnement similaire était observé avec cependant une légère distorsion de la coordination par rapport au mode classique de coordination. Ce résultat montre que lorsque APA est libre, l'organisation des groupements carboxyliques autour de Eu est contrainte par la flexibilité de la chaîne carbonée sur laquelle ils sont attachés, ce qui n'est plus le cas lorsque APA est adsorbé ([annexe, A06-3](#)).

Cette différence entre les états « libre » (APC) et « lié » (APC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est encore plus frappante lorsque l'on se penche sur la description de l'interaction dans le système ternaire M(III)/APC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence de cette couche organique conduit à l'existence de phénomènes contrôlés par la cinétique (non observés avec les APC libres).

L'existence de tels processus avait été suggéré lors du travail réalisé avec les colloïdes organo-minéraux APM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([annexe, A02-4](#)). Cet effet cinétique était confirmé avec APA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([annexe, A04-1 et A06-6](#)). Pour ce dernier système, la réversibilité de l'interaction était étudiée ainsi que la spéciation de M(III).

Les résultats expérimentaux indiquaient l'obtention d'un rapide état d'équilibre local entre M(III) et APA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce dernier pouvait être décrit conceptuellement de la même manière

que lorsque APA est libre. De plus, les complexes formés et caractérisés par SLRT avec Cm(III) apparaissaient identiques dans les deux cas (APA libre et APA adsorbé).

Lorsque le temps de contact entre M(III) et APA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente, une modification de la spéciation de M(III) à la surface du colloïde APA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produit. Celle-ci se traduit expérimentalement par le fait qu'il devient en plus en plus difficile de dissocier le métal complexé de la surface lorsque le temps de contact entre M(III) et APA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente. Un état d'équilibre final était atteint au bout de plusieurs jours. Ce changement de spéciation n'était pas clairement observé au niveau moléculaire par SLRT. Ce résultat indique que ce changement de spéciation ne correspond pas à une modification significative de la première sphère de coordination du métal initialement adsorbé (c'est à dire lorsque l'équilibre local est atteint).

Ce effet cinétique a été étudié pour différents chargement en métal. Le phénomène apparaît d'autant plus significatif que le chargement est faible.

Deux modèles ont été utilisés pour expliquer les données expérimentales.

- ❑ Le premier explique le changement par des réactions contrôlées par la cinétique qui succèdent à l'état d'équilibre local. Dans ce cas, la stabilisation est expliquée par un réarrangement conformationnel de APA à la surface. Ce modèle permet de bien décrire les données expérimentales. Par contre, un jeu de paramètres est nécessaire pour chaque chargement en métal. Ce résultat montre que ce modèle n'a pas de sens « physique », c'est-à-dire qu'il n'a pas de caractère prédictif. Il peut être considéré comme un modèle analytique ([annexe, A04-1 et A06-6](#)).
- ❑ Le deuxième explique le changement de spéciation par une diffusion, comme cela avait été proposé pour le système Eu/APM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans ce cas, l'équilibre rapide est expliqué par une sorption de M(III) avec les sites localisés à l'extérieur de la couche organique adsorbée. La modification de spéciation est expliquée par une diffusion de M(III) de la surface vers l'intérieur de la couche organique contenant un certain nombre de sites de complexation. Le modèle présente l'avantage d'être en accord avec les données spectroscopiques. De plus, un seul jeu de paramètres est suffisant pour expliquer convenablement des résultats obtenus à l'équilibre thermodynamique en fonction du chargement en métal. Par contre, le modèle ne reproduit pas correctement les données cinétiques ([référence A06-6](#)).

## Conclusion

Les études réalisées sur le système binaire M(III)/APC montrent que les acides polycarboxyliques ne sont pas des « modèles » des substances humiques. Ceci est expliqué par la différence de structure entre les polyélectrolytes synthétique et naturel. Les résultats montrent également que l'interaction des ions métalliques avec les polyélectrolytes reste un sujet fondamental d'intérêt. Dans ce contexte, les APC sont des bons « outils » pour comprendre les interactions.

Pour ce qui est du système ternaire M(III)/APC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le résultat principal est que le comportement de APC vis-à-vis de M(III) n'est pas le même suivant que le polyelectrolyte est libre en solution ou adsorbé (du moins dans les conditions de cette étude). La différence de « structure » de APC dans les deux états est à l'origine de cette différence de comportement. A la surface du solide, les polyelectrolytes ne sont plus isolés et s'agrègent pour former une couche organique. Dans ce cas, les acides polycarboxyliques présentent un intérêt comme « modèle » (en terme de simplicité fonctionnelle) puisque le critère le plus important qui les différencie des substances naturelles (la structure) n'est plus valable une fois qu'ils sont adsorbés.

#### IV.1.b. Projet « Centre Aube »

La présente étude est appliquée au Centre de Stockage de l'Aube (CSFMA) qui reçoit, conditionne et stocke depuis 1992 les colis de déchets radioactifs de faible et moyenne activités produits en France.

Dans le concept CSFMA, les cellules de stockage reposent sur une formation sableuse (les sables Aptiens) dans laquelle se trouve une nappe superficielle. Plusieurs piézomètres permettent d'accéder aux fluides de l'aquifère, rendant compte de l'évolution de la composition de l'eau et des écoulements depuis de nombreuses années.

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
	PROJET MATIERE COLLOIDALE										
PROJET "CENTRE AUBE"					Mesure des Kd						
Contrat(s) associé(s)					Andra						
Personnel encadré *					T, 1,3 ; PD, 0,2						
Collaborations											

\* MC: Maître de conférence; PD: Post-doctorant; D: Doctorant; IR: Ingénieur de recherche; T: technicien. Chiffre: personnel encadré en Equivalent Temps Plein.

L'étude réalisée en 2003 s'inscrivait dans le cadre des études de sûreté relatives au site de stockage de l'Aube. Elle avait pour but (i) d'acquérir les valeurs de Kd, et leur domaine d'incertitude sur les sables Aptiens prélevés au niveau du Centre de l'Aube pour des éléments chimiques toxiques et des radionucléides et (ii) d'évaluer la contribution des différentes phases sur la rétention. Les résultats montrent que le système naturel considéré peut être décrit par une phase immobile, composée de quartz et d'une fraction faible d'argiles (smectite, illite), et par une phase mobile contenant des colloïdes organiques (substances humiques). Pour ce qui est des phénomènes de rétention, l'ensemble des valeurs de Kd ont été mesurées en ajoutant dans le système naturel reconstitué les éléments d'intérêt étudiés. Ces valeurs ont été notamment comparées avec celles mesurées au laboratoire avec les éléments naturellement présents (U, Cr). Les résultats montrent que les données ne sont pas comparables. L'utilisation des valeurs de Kd déduites des expériences réalisées au laboratoire avec les éléments introduits pourraient conduire à une sur-estimation du pouvoir de rétention du Sable Aptien et donc à une sous-estimation, dans les calculs de sûreté, de la mobilité des éléments U et Cr. Il reste à définir dans quelle mesure les processus de « piégeage » ayant eu lieu dans le



milieu naturel peuvent être transposés à des processus susceptibles d'intervenir lors de la migration des radioéléments et toxiques chimiques relâchés par les ouvrages.

#### **IV.1.c. Projet « Site de Bure »**

La présente étude est appliquée au laboratoire du site de Bure qui a été choisi pour tester la faisabilité d'un stockage de déchets de haute et moyenne activité à vie longue (HAVL) en profondeur. Dans ce concept, le milieu géologique du Callovo-Oxfordien sert de barrière géologique.

La matière organique représente environ 1% en masse de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Cette matière organique est principalement insoluble et une grande partie apparaît comme étant associée aux carbonates (environ 90%). Elle reste ainsi, dans un système non perturbé, non accessible aux radionucléides. Néanmoins, on peut estimer à environ 10% la part de la matière organique présente à l'interface eau/roche. Cette part qui répond en outre à la définition des kérogènes, est intimement liée à la pyrite. C'est cette matière organique qui fait l'objet de la présente étude.

Le but du projet est d'estimer le rôle que peut jouer ce kérogène dans le transport des radioéléments, c'est-à-dire de caractériser son caractère mobile et ses propriétés de rétention/complexation vis-à-vis des radio-isotopes. Cet effet est plus particulièrement étudié dans le cas d'une perturbation alcaline ou d'une perturbation par oxydation. L'étude associée à la perturbation alcaline est en cours. Les résultats n'ont pas encore été exploités et ne seront donc pas donnés dans ce rapport.

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
<b>PROJET MATIERE COLLOIDALE</b>											
<b>PROJET "SITE DE BURE"</b>				perturbation par oxydation			perturbation alcaline				
Contrat(s) associé(s)				GDRs PRACTIS/FORPRO			PI FUNMIG				
Personnel encadré *				PD, 0,9			T, 0,2				
Collaborations				G2R, Nancy; LAE, Evry			G2R, Nancy; SRSN, Poitiers				

#### **Perturbation par oxydation**

*Contexte* : Le creusement des galeries du laboratoire souterrain de l'ANDRA et la mise au

contact entre l'air et les argiles callovo-oxfordienne vont entraîner une modification des propriétés physico-chimiques de la barrière géologique. La matière organique des sédiments est très réactive vis-à-vis de l'oxydation. Le but du travail était de voir dans quelle mesure cette oxydation peut affecter le transport des radioéléments soit en l'augmentant, via la libération de colloïdes organiques ou organo-minéraux, soit en la diminuant via une augmentation des propriétés de rétention des argilites. Notre rôle consistait à étudier l'effet de l'oxydation sur les propriétés de rétention des argilites vis-à-vis de  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

*Résultats* : La matière organique oxydée ou non-oxydée n'est pas mobilisable. Par contre, elle contribue à la rétention des argilites. Plusieurs systèmes d'étude ont été considérés afin (i) d'identifier les différentes phases contribuant à la rétention et (ii) de comprendre l'origine de l'effet de l'oxydation sur la rétention.

Dans ce travail, la phase sédimentaire est regardée comme un substrat pouvant être décomposé en trois parties : La phase minérale (calcite+argiles essentiellement) / la phase kérogène (contenant la pyrite) / la matière organique hydrophile (présente en faible quantité dans le kérogène). L'ensemble des expériences a été réalisé dans des conditions statiques à partir d'expériences en réacteur fermé (expériences « batch ») pour les états dispersés (rapport solide/liquide variant entre 0,09 et 5g/L).

Le phénomène de rétention est décrit dans cette étude par les isothermes d'adsorption mesurés dans des conditions se rapprochant du site, c'est-à-dire pour une eau dont la composition est proche de l'eau de pore. L'analyse quantitative montre qu'à l'inverse de la fraction hydrophile, le kérogène contribue à la rétention de Ni et Eu sur les argilites. La contribution de la pyrite sur cette rétention reste à déterminer. D'autre part, l'effet observé doit être confirmé dans un milieu réducteur. L'oxydation des argilites conduit à une augmentation de leurs capacités de rétention vis-à-vis de Eu et Ni. Cet effet transcrit aux conditions de stockage est bénéfique puisqu'il induirait une diminution de la mobilité des éléments Eu et Ni. L'effet des colloïdes est apparu négligeable.

L'augmentation de rétention est expliquée en partie par l'oxydation de la phase kérogène qui génère des groupes fonctionnels supplémentaires pour la rétention.

## IV.2. PROJET « ARGILES COMPACTEES »

En 2000, l'ANDRA a créé un groupement de laboratoires « rétention » pour étudier la rétention et le transport d'éléments d'intérêt dans le contexte du projet argile HAVL. Les matériaux d'intérêt étaient le bentonite MX-80, qui est un matériau à base d'argile qui serait utilisé comme barrière ouvragée (c'est-à-dire pour combler les galeries une fois les déchets entrés) et les argilites du Callovo-Oxfordien qui correspondent à la barrière géologique. Ce regroupement de laboratoires était associé à la mise en place de deux contrats.

Le premier contrat (2000-2002) portait sur l'étude de rétention d'un grand nombre d'éléments d'intérêt avec la bentonite MX-80. Le but était de définir un modèle pour chaque élément qui pouvait être utilisé en terme de prédiction. Ces études étaient basées sur des expériences de rétention réalisées en batch pour les états dispersés (faibles rapports solide / liquide). Le laboratoire Subatech était alors impliqué compte tenu de sa maîtrise expérimentale du milieu réducteur : il était chargé pour l'essentiel de l'étude de sorption des éléments sensibles à l'oxydation par l'air (Tc, Se...).

En parallèle de ce projet, j'ai été chargé de développer une compétence au laboratoire sur la sorption et le transport des éléments dans les argiles compactées (objet du deuxième contrat ; période 2002-2004). Pour se démarquer des compétences reconnues dans le domaine dans les autres laboratoires (et plus particulièrement au CEA), l'idée était d'utiliser des capillaires pour la consolidation des matériaux argileux. La faible quantité de matériel utilisée permet (i) de diminuer le temps nécessaire pour réaliser les expériences et (ii) de faire varier facilement les conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique), ce qui n'est réalisable avec les autres dispositifs classiquement utilisés. C'est de là qu'est parti le projet « argiles compactées ».

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
	<b>PROJET "ARGILES COMPACTEES"</b>										
Contrat(s) associé(s)		La "méthode capillaire"		Projet de stockage HAVL ARGILE Andra			Etude de systèmes modèles PI FUNMIG PAI "Tournesol"				
Personnel encadré *		PD, 1		T, 1		D, 1		PD, 1			
Collaborations								LC, Belgique; LAIEM, Nantes			

### **La méthode « capillaire »**

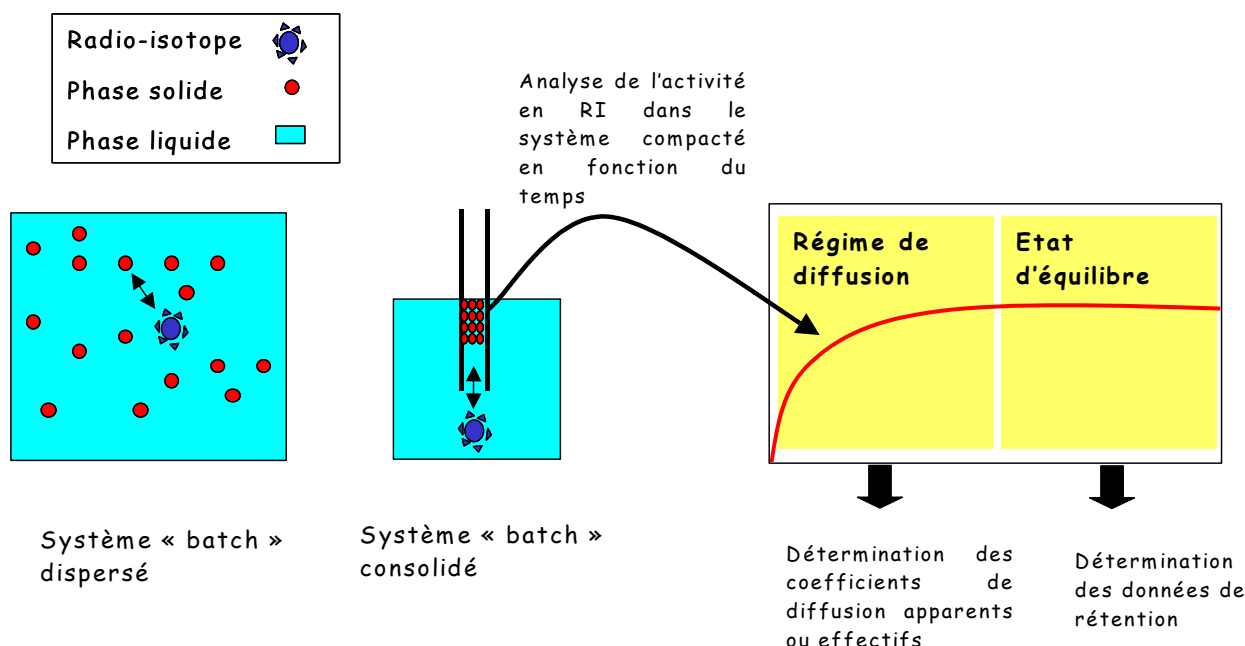
On a pu montré que l'utilisation de capillaires permet d'obtenir rapidement des valeurs de coefficients de diffusion apparents pour  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  dans la bentonite MX-80 (Figure IV.2). Ces valeurs étaient en accord avec celles données dans la littérature pour des conditions expérimentales similaires. La méthode a donc pu être validée. Par contre, le gros désavantage de la méthode est qu'il n'est pas possible d'obtenir des degrés de compaction importants. Des valeurs de densité sèche au-delà de  $1200\text{kg/m}^3$  ne sont pas envisageables alors que des densités supérieures à 1500 sont attendues au niveau du stockage. Ceci est lié au fait qu'aucun filtre n'est utilisé entre le milieu compacté et la solution source. Compte tenu du caractère gonflant de la montmorillonite contenu dans la bentonite, il n'est donc pas possible de contrôler le confinement du matériel lors de la saturation du milieu poreux en eau. Pour contrôler la densité de la bentonite dans les capillaires, la technologie utilisée en HPLC a été testée, mais sans succès.

En conclusion, cette méthode, bien que simple, rapide et bon marché, ne présente pas d'intérêt pour la mesure des valeurs de coefficients de diffusion. Par contre, elle est intéressante pour la mesure des données de rétention dans le système compacté. Dans ce cas, les conditions qui nous intéressent sont les conditions à l'équilibre (Figure IV.2.).

Si la méthode présente un désavantage compte tenu du faible taux de compaction atteint, elle présente des gros avantages :

- ❑ compte tenu de sa mise en œuvre facile et de son faible coût, elle permet de pouvoir multiplier les expériences.
- ❑ la faible masse utilisée permet (i) de faire varier et de contrôler facilement les paramètres physico-chimique de l'eau en contact qui influencent les propriétés de rétention (force ionique, pH) et (ii) de limiter la hauteur de la carotte (quelques mm) afin de limiter le temps pour atteindre l'équilibre.

On retrouve ainsi la méthode « batch » classiquement utilisée pour caractériser les propriétés de sorption des adsorbants mais avec le matériel localement consolidé dans des capillaires. A notre connaissance, une telle méthode n'a jamais été décrite dans la littérature.



**Figure IV.2.** La « méthode capillaire »

### Projet de stockage HAVL Argile

La « méthode capillaire » a été retenue par l'ANDRA pour étudier les propriétés de sorption de la bentonite vis-à-vis de  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Se(IV)}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{TcO}_4^-$  dans la bentonite MX-80 consolidée. Quelques expériences ont également été réalisées avec les argilites ([annexe A06-4](#)). La méthodologie de travail a été mise en place afin de répondre aux questions suivantes, le but étant d'adapter si nécessaire le modèle déduit de l'état dispersé (objet du 1<sup>er</sup> contrat ANDRA, période 2000-2002) à l'état consolidé :

1. L'accessibilité des sites est-elle affectée dans le système consolidé ? Pour répondre à cette question, les isothermes d'adsorption pour  $\text{TcO}_4^-$  et pour les éléments cationiques  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  ont été mesurés. Le choix de ces éléments est basé sur le fait qu'une large gamme de concentration peut être étudiée. De plus, l'ensemble des sites d'interaction présenté par la bentonite peut être sondé puisque  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ni}^{2+}$  interagissent avec les sites d'échange et de bordure et les anions avec les sites de bordure.
2. Quelle est l'affinité des sites vis-à-vis des radioéléments dans le système consolidé ? Le but de cette partie était, à partir des données issues du précédent point, de définir les constantes d'interaction entre les sites de la bentonite et les radioéléments présents à l'état de traces. Pour cela, nous nous sommes basés sur la mesure des valeurs de  $K_d$  en fonction du pH

et de la concentration en RN. Des concentrations traces en RN étaient fixées pour les séries d'expériences ou la valeur de pH varie.

Les résultats ont montré que la consolidation de la bentonite, pour la densité étudiée, n'affecte pas les capacités de sorption du matériau lorsque le mécanisme d'échange avec les sites interfoliaires domine. Par contre, les capacités de rétention sont diminuées dans l'état consolidé lorsque l'interaction des radioéléments avec les sites de bordure est concernée. Ceci a été observé avec Ni. L'origine de cette observation peut être expliquée quantitativement par une modification de la constante d'affinité du site.

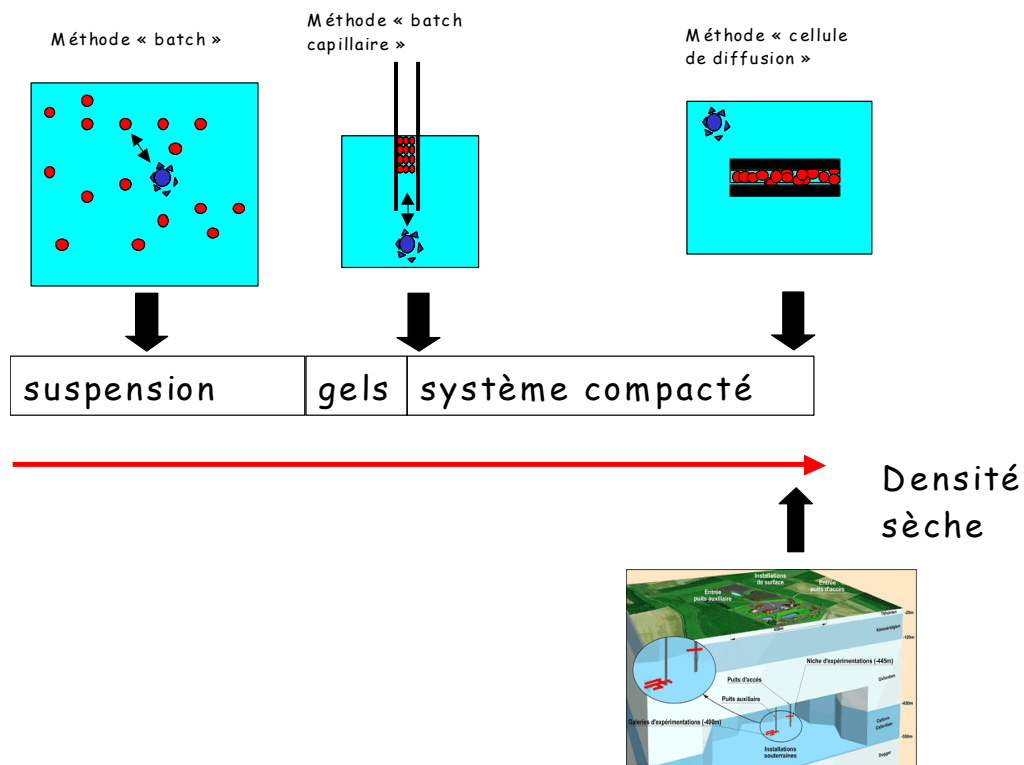
### **Etude de systèmes modèles**

Pour comprendre et interpréter les effets observés suite à la compaction de la bentonite, il a été décidé de se focaliser sur des systèmes modèles, présentant des phases pures d'argiles. L'illite du Puy a ainsi été choisie ainsi qu'une montmorillonite synthétique. L'élément choisi est le Se(IV) car il est connu pour interagir spécifiquement avec les sites de bordures. Les résultats montrent que dans les conditions explorées ( $\text{pH}=3-9$ ,  $[\text{Se}]_i \geq 10^{-6}$  M,  $[\text{NaClO}_4]=0,05-0,1$  M), la compaction n'affecte pas la rétention.

### **Conclusion**

Une nouvelle méthode pour caractériser l'interaction des éléments avec les argiles consolidées a été développée. Il s'agit d'une méthode « batch » qui permet l'étude des mécanismes de rétention de la même manière que pour le système dispersé. Il s'agit, à notre connaissance, de la seule méthode permettant de réaliser ce type d'études.

Par contre, elle ne permet pas d'accéder aux forts degrés de compaction caractéristiques du site de stockage. Les tendances observées doivent être confirmées à l'aide des dispositifs classiquement utilisés dans la littérature.



Les résultats de l'étude montrent, en accord avec les données reportées dans la littérature, que la compaction n'affecte pas la capacité de rétention des argiles lorsque le mécanisme d'échange cationique domine la sorption. Lorsque l'interaction est gouverné par les sites de bordure, l'effet apparaît variable suivant l'élément étudié : pour Ni, la compaction a pour conséquence une légère diminution de la rétention alors que pour Se(IV), aucun effet n'était observé. Les résultats ont contribué à la rédaction des chapitres 4 et 5 du dossier 2005 Argile de l'ANDRA.

### IV.3. PROJET « BIOMATERIAUX »

Ce travail est coordonné par Bruno Bujoli (LSO, Université de Nantes) et Jean-Michel Bouler (EMI-99-03, Nantes). Il implique également d'autres laboratoires comme l'UPR CNRS 4214 de Angers (pour la caractérisation RMN des matériaux), l'UMR 6502 de Nantes (pour la caractérisation structurale des phases solides) et le laboratoire Subatech (pour l'utilisation de traceurs radioactifs et ses compétences dans la modélisation des processus physico-chimiques aux interfaces) dont je suis le correspondant.

Le but du projet est de mettre au point des substitut osseux injectables innovant intégrant des inhibiteurs de la résorption osseuse dans le cadre du développement d'une chirurgie microinvasive visant à prévenir les fractures ostéoporotiques. Une première phase du projet a été réalisée dans le cadre du programme du CNRS « Matériaux nouveaux-fonctionnalités nouvelles » entre 2002 et 2004. Une deuxième phase est en cours dans le cadre d'un financement de l'ANR. Dans cette deuxième phase, le laboratoire Subatech n'a pas encore été impliqué. Je parlerai donc dans ce rapport uniquement des résultats obtenus dans la première phase.

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
	<b>PROJET "BIOMATERIAUX"</b>										
Contrat(s) associé(s)				biomatériaux au zolédronate programme du CNRS « Matériaux Nouveaux - Fonctionnalités nouvelles »				biomatériaux au Ga et mixtes ANR MIADROS (programme blanc)			
Personnel encadré *						2D, 0,3					
Collaborations				LSO, Nantes; EMI 99-03, Nantes				LSO, Nantes; EMI99-03, Nantes			

\* MC: Maître de conférence; PD: Post-doctorant; D: Doctorant; IR: Ingénieur de recherche; T: technicien. Chiffre: personnel encadré en Equivalent Temps Plein.

#### Contexte de l'étude

L'objectif principal de cette première phase était d'associer par chimie douce des agents thérapeutiques du type gem-bisphosphonate (tel que le zolédronate) au sein de la matrice phosphocalcique minérale afin de contrôler leur libération dans le temps.

Sur la base d'expérimentation in vitro, un matériau phosphocalcique (CDA) préparé en présence de zolédronate a montré des effets très intéressants : il peut libérer in-vitro du



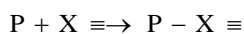
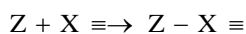
zolédronate avec des cinétique de relargage compatibles avec une inhibition de l'activité ostéoclastique. Mon rôle était de trouver un modèle permettant de décrire les résultats observés in vitro. Pour cela, du zolédronate marqué au  $^{14}\text{C}$  a été fourni par la société Novartis.

## Résultats

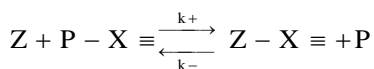
Le but de l'étude est de définir un modèle permettant de décrire l'interaction zolédronate/CDA. L'objectif principal est de pouvoir expliquer le relâchement du zolédronate de la phase CDA dans les conditions in-vitro et de déterminer le(s) paramètre(s) qui affecte(nt) le relâchement ([annexe, A05-2](#)).

La définition d'un modèle sous-entend la définition d'un mécanisme réactionnel ainsi que les paramètres associés permettant de décrire les données à l'équilibre ainsi que l'aspect cinétique du processus. Dans ce travail, le modèle est déduit d'une étude réalisée dans un milieu simplifié. Il est composé d'eau milli-Q avec ou sans phosphates. La valeur de pH est gardée fixe ( $7,3 \pm 0,2$ ) et égale à celle du milieu sérologique.

Le modèle choisi décrit un échange de ligands entre les fonctions phosphonates du zolédronate et les groupements phosphates situés à la surface de la CDA. Ce choix est justifié expérimentalement par l'analyse de phosphates en solution après l'interaction entre le zolédronate et la CDA. Il est également en accord avec les études RMN réalisées dans le cadre du projet. Pour traduire ce processus en équations, des sites X sont imaginés à la surface de la CDA. Ils présentent une forte affinité pour le zolédronate (Z) et les phosphates (P). Pour assurer la cohésion de la structure, les sites X ne sont jamais « isolés ». Ils sont toujours en interaction avec Z ou P. Ils interagissent donc instantanément suivant les réactions :



Le caractère  $\equiv$  symbolise la surface de la CDA. L'échange X/P s'écrit donc :



A l'équilibre, l'interaction est décrite par la constante de complexation:

$$K = \frac{[\text{Z} - \text{X}] [\text{P}]}{[\text{Z}] [\text{P} - \text{X}]}$$

et le nombre de sites à la surface de la CDA, par S (en mmol/g). La concentration totale en sites sur le matériau en mol/L est donnée par la relation suivante:

$$[X]_{\text{tot}} = C.S = [Z - X] + [P - X]$$

D'un point de vue cinétique, l'interaction est décrite par les constantes de vitesse  $k_+$  et  $k_-$  qui sont reliées à la constante K par la relation suivante :

$$K = \frac{k_+}{k_-}$$

L'ensemble des résultats obtenus dans le milieu simplifié (les cinétiques d'association/dissociation, les isothermes d'adsorption et les expériences de dissociation) est en accord avec le modèle proposé. Les paramètres associés sont  $S=0,23\text{mmol/g}$ ,  $K=1,15.10^3$ ,  $k_+=9\text{ s}^{-1}$  et  $k_-=7,8.10^{-3}\text{ s}^{-1}$ . Ces résultats montrent également une affinité plus importante des sites X pour le zolédronate que pour les phosphates.

L'applicabilité du modèle dans le milieu sérologique a été évalué à partir d'une étude réalisée avec le traceur  $^{14}\text{C}$ -zolédronate. On peut conclure que le modèle est applicable dans le milieu sérologique pour décrire les tendances ainsi que pour estimer, à 50% près, la concentration en zolédronate relâchée en solution. **La concentration en phosphate dans le milieu biologique apparaît donc comme étant le paramètre gouvernant le relâchement du zolédronate.**

Ce modèle peut être utilisé comme moyen prédictif pour définir la méthode de préparation de différents bio-matériaux présentant différentes activités. Ces résultats ont été utilisés pour orienter les tests *in-vivo* qui ont été réalisés sur des brebis en 2005-2006. Les résultats sont en cours d'analyse.

#### IV.4. PROJET « RADIOELEMENTS ET SANTE »

Un cyclotron (ARRONAX) de haute énergie (70MeV  $H^+$ ;  $He^{2+}$ ) et haute intensité (750 et 35mA pour respectivement  $H^+$  et  $He^{2+}$ ) sera construit à Nantes en 2008. Il produira des radio-isotopes pour des programmes de recherche en médecine nucléaire. L'astate 211 est un candidat particulièrement intéressant compte tenu de l'énergie des particules  $\alpha$  qu'il émet et de la courte période qu'il présente (7,2h). L'astate 211 s'obtient à partir du bombardement du  $^{209}Bi$  avec des particules alpha de 28MeV par une réaction ( $\alpha,2n$ ).

Pour préparer l'arrivée du cyclotron, un programme de recherche sur l'astate 211 est développé depuis 2003 dans le cadre du Cancéropôle Grand Ouest (axe vectorisation) par l'unité 601 de l'INSERM. Le premier objectif du projet est de produire de l'astate 211 sur le site Nantais. Je suis responsable de cette tâche en collaboration avec le CERI d'Orléans (qui produit l'astate), le laboratoire de synthèse organique de Nantes (LSO) et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR). Le deuxième objectif est de tester l'At-211, lié de façon covalente, pour des applications *in vivo* et *in vitro* en remplacement de  $^{131}I$ . La voie de marquage est basée sur une réaction de substitution. Ce travail est réalisé par l'U-601.

La production de l'astate 211 requière plusieurs étapes :

1. La préparation de la cible d'irradiation ;
2. L'optimisation des conditions d'irradiation ;
3. L'extraction sélective de l'astate 211 de la cible ;
4. Le conditionnement de l'astate de 211 pour le marquage.

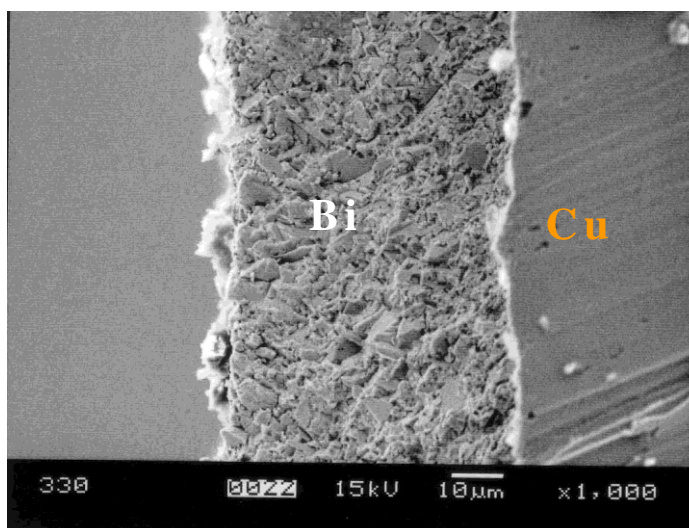
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
	"RADIO-ELEMENTS ET SANTE"										
						Production, extraction et conditionnement de l'astate-211					
Contrat(s) associé(s)						Cancéropôle du Grand-Ouest					
Personnel encadré *								PD, 1			
Collaborations						CERI, Orléans; LSO, Nantes; ENSC, Rennes; U 601, Nantes					

\* MC: Maitre de conférence; PD: Post-doctorant; D: Doctorant; IR: Ingénieur de recherche; T: technicien. Chiffre: personnel encadré en Equivalent Temps Plein.

#### Production de l'astate-211 (étapes 1 et 2)

**2003-2004 :** Ce travail a été réalisé en collaboration avec Didier Hauchard de l'ENSC de Rennes et P. Janvier du LSO, Nantes. L'idée de départ était de préparer la cible par électrodéposition du bismuth sur une cible de cuivre ou d'aluminium. L'électrodéposition sur l'aluminium s'est avérée inadéquate. Par contre, des meilleurs résultats étaient obtenus avec le cuivre. Le protocole a été optimisé (dans le cadre d'un stage DESS) et les tests d'irradiation ont été réalisés.

La méthode apparaît réalisable pour la fabrication de dépôt d'épaisseur inférieur à 100 $\mu$ m (cf Figure IV.3). Cependant, pour une irradiation à 90°C de la cible (conditions au CERI), cette épaisseur n'est pas suffisante.



**Figure A2.3 :** la photo montre une coupe transversale d'un dépôt de bismuth de 50 $\mu$ m sur le support de Cu observé par MEB.

**2004-2005 :** Une autre méthode a donc été développée par le CERI : il s'agit dans ce cas de fondre du Bi directement sur la coupelle d'irradiation et de réaliser ensuite un traitement de surface pour obtenir l'épaisseur souhaitée.

Les tests d'irradiation ont été réalisés par le CERI pendant la période 2004-2005 afin d'optimiser les conditions de production. Le rendement de production est de l'ordre de 13 MBq/ $\mu$ Ah.

### **Extraction de l'astate-211 (étape 3) ; 2005-2006**

Dans la littérature, deux voies sont utilisées : la voie humide et la voie sèche.

Pour la voie humide, le dépôt de Bi est dissout et l'astate est sélectivement extrait par extraction liquide-liquide ou solide-liquide. Les différentes méthodes ont été testées. La voie la plus intéressante consiste en l'extraction sélective de At d'une solution de  $\text{HNO}_3$  30% dans l'isopropylether. L'extraction est expliquée par la solubilisation en phase organique du complexe  $\text{AtO}_2\cdot\text{NO}_3$ . Le rendement en phase organique est de l'ordre de 90%. La difficulté de cette méthode consiste à récupérer l'astate dans un milieu différent de l'isopropylether. L'évaporation à sec de cette phase contactée avec de l'acide nitrique 30% génère un résidu gras. Quant à l'extraction retour de l'astate dans une phase aqueuse, les rendements obtenus pour la soude seule sont très médiocres. La seule solution consiste à ajouter un agent chimique réducteur dans la phase aqueuse (formation de  $\text{At}^-$ ). L'hydroxylamine a été retenu : la dé-extraction est efficace et il peut être éliminée de manière simple avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La deuxième voie, généralement utilisée dans la littérature, consiste en une distillation à sec de l'astate de la cible irradiée. La cible est placée dans un tube en quartz chauffé à  $650^\circ\text{C}$  par un four tubulaire. L'astate sublimé et entraîné par un gaz inerte est ensuite condensé dans un capillaire plongé dans un mélange eau-glace à  $0^\circ\text{C}$ . Cette méthode est décrite comme rapide, efficace et facile à mettre en place. Le système de distillation a été installé et testé. Les résultats montrent une mauvaise reproductibilité et un mauvais rendement d'extraction.

#### **Conditionnement de l'astate-211 (étape 4) ; 2005-2006**

*Contexte* : Dans le cadre du projet, la voie de marquage par substitution électrophile de At(I) ou At(III) a été retenue. C'est une méthode de choix, utilisée pour l'iode, pour laquelle la liaison formée entre le radio-isotope et le vecteur biologique est une liaison covalente.

L'objectif était donc de trouver les conditions pour stabiliser les formes At(I) et At(III) de l'astate en vue de la réalisation des radio-marquages pour les tests *in-vivo* et *in-vitro*. Après avoir effectué une revue bibliographique, on s'est rendu compte que la chimie de l'astate était très peu connue. Sur la base de cette revue bibliographique, il a été décidé de re-déterminer/compléter le diagramme de Pourbaix Eh/pH de l'astate en milieu non complexant. Les données sont en cours d'analyse et ne sont pas présentées dans ce rapport.

#### **Conclusion**

La méthode par voie humide a été retenue pour l'extraction de l'astate-211 pour la poursuite de l'étude (tests de marquage et tests biologiques). Des expériences complémentaires sont en cours concernant la voie sèche.

## IV.5. AUTRE...

### **Autres activités de recherche**

Depuis mon entrée au CNRS, je me suis spécialisé dans l'interprétation des spectres d'absorption X et plus particulièrement des spectres EXAFS. J'ai ainsi participé à deux formations. Compte tenu de mes connaissances dans le domaine, j'ai participé à l'interprétation de données obtenues avec le technétium ([par exemple A06-2](#)).

J'ai également pu développer au travers de mes projets des connaissances, aussi bien au niveau théorique que expérimental, sur la rétention des solutés sur les phases en suspension. Je suis donc intervenu au niveau de deux études : la première concernait la sorption de Eu sur les bactéries ([annexe, A03-2](#)) alors que la deuxième s'intéressait à la sorption de divers éléments sur la bentonite MX-80 ([annexe, A06-5](#)). Je participe plus récemment à une étude réalisée dans le cadre du projet FUNMIG sur la sorption/co-précipitation du Se(-II) sur la pyrite.

### **La vie du laboratoire**

Je fais parti du conseil de laboratoire (2003-2006). A ce titre, j'étais chargé en 2004 de faire l'interface entre le conseil de laboratoire et les membres du laboratoire pour la ré-organisation du laboratoire d'un point de vue espace, du fait de la construction du nouveau bâtiment en 2005.

J'ai été chargé de monter une équipe pour refaire l'ensemble du site Web du groupe de radiochimie. Celui-ci a été mis en ligne en octobre 2004.

## PARTIE V : PERSPECTIVES

Mon programme de recherche concerne la compréhension des interactions entre radio-isotopes et phases minérales et/ou organique en solution aqueuse. Le but essentiel est de contribuer aux analyses de sûreté des centres de stockage des déchets nucléaires en surface (centre AUBE) et en couche géologique profonde (laboratoire souterrain de Bures). J'ai développé dans ce contexte les projets "matière colloïdale" et "argiles compactées" dans l'axe « Nucléaire, énergie, matériaux et santé » du laboratoire Subatech. Je suis également intervenu dans le cadre de deux projets (projets « biomatériaux » et « astate ») de l'axe « Nucléaire et Santé » du laboratoire Subatech. Certaines études sont toujours en cours de réalisation. D'autres vont être poursuivies dans le cadre de nouveaux contrats (obtenus ou demandés) (cf Tableau V.1).

Mon implication dans l'axe « nucléaire et santé » du laboratoire, et plus particulièrement dans le cadre du projet « radioéléments et santé » (cf organigramme), va s'intensifier à moyen terme (50% de mon temps recherche contre 10% jusqu'à maintenant).

Un descriptif succinct de mes perspectives de recherche est donné ci-dessous.

**Tableau V.1 : nouveaux contrats pour la période 2006-2009**

Origine du contrat	Etude Associée	Montant global du contrat	Montant associé à l'étude me concernant	Responsabilité	Remarque
ANR RM_Astate, programme Jeune chercheur (2006-2009)	"radioéléments et santé" chimie de complexation/coordination de At(III)	150 k€	60 k€	Responsable du projet; activité de coordination	—
Réseau d'excellence du 6ème PCRD ACTINET (2006-2007)	"Argiles compactées" Etude des systèmes modèles	9 k€	4 k€	Responsable du projet; activité de coordination	—
Contrat Andra (bourse de thèse; 2006-2009)	"Centre de l'Aube"/ "matière colloïdale": effet des colloïdes sur la mobilité de U(VI)	45 k€		responsable de la partie expérimentale du projet	—

### « MATIERE COLLOIDALE »

Le projet « site de Bures » sera poursuivi et achevé dans le cadre de FUNMIG et du GDR PARIS (échéance fin 2008, Tableau V.2).



Concernant le projet « Centre Aube », celui-ci sera poursuivi dans le cadre d'une thèse ANDRA (cf Tableau V.2). Ce travail est réalisé en collaboration avec le centre de Géosciences de l'école des Mines de Paris. Dans le cadre de la thèse, nous proposons d'étudier dans un premier temps le comportement physico-chimique et hydrodynamique de l'uranium (VI) au sein des sables Aptiens et notamment l'effet des colloïdes sur la mobilité de cet élément à l'aide de différentes techniques expérimentales. Les résultats obtenus (grandeurs thermodynamiques, modèles conceptuels) seront ensuite intégrés dans un modèle de transport hydrodynamique couplé à la géochimie afin d'arriver à une description cohérente intégrant l'ensemble des phénomènes. Un autre élément, tel que le chrome, sera étudié dans un deuxième temps afin d'évaluer le caractère généralisable de la démarche. Finalement, une étude in-situ est envisagée pour valider le modèle de transport colloïdal. Le laboratoire Subatech est responsable de la partie expérimentale du projet (au niveau du laboratoire). Le centre de Géoscience est en charge de la partie modélisation et des expériences in-situ .

Une demande de prolongation du projet « colloïdes modèles » est demandée dans le cadre du réseau d'excellence ACTINET. Il s'agit d'élargir le champ d'étude aux valeurs de pH comprises entre 6 et 12. Pour le système M/PAA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , une attention particulière sera apportée à la caractérisation de la couche organique adsorbée (conformation, épaisseur, état de l'eau). L'applicabilité des résultats obtenus avec les APC aux substances humiques reste à démontrer pour le système ternaire.

Le développement analytique associé au projet « matière colloïdale » sera poursuivi. L'utilisation des techniques dans les thématiques du laboratoire est envisagée au cours de l'année 2007.

**Tableau V.2.** Perspectives pour le projet « matière colloïdale »

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009		
"MATIERE COLLOIDALE"													
LES COLLOIDES MODELES	système Eu/APM/Al2O3				Système M(III)/APA/Al2O3				Système M(III)/APA/Al2O3				
Contrat(s) associé(s)							Rex ACTINET		Rex ACTINET **				
Personnel encadré *	D, 0,5							MC, 1	MC, 0,1; PD, 1 **				
Collaborations	IPHC, Strasbourg; IPN, Orsay				IPN, Orsay; INE, Karlsruhe; LSRM, Saclay; U. Chypre				INE, Karlsruhe; LSRM, Saclay; U. Chypres				
PROJET "CENTRE AUBE"					Mesure des Kd				Effet des colloïdes sur la mobilisation				
Contrat(s) associé(s)					Andra				Andra				
Personnel encadré *					T, 1,3 ; PD, 0,2				D, 0,5; MC, 0,1				
Collaborations									CIG, Paris; IPN, Orsay				
PROJET "SITE DE BURE"					perturbation par oxydation		perturbation alcaline						
Contrat(s) associé(s)					GDRs PRACTIS/FORPRO		PI FUNMIG						
Personnel encadré *					PD, 0,9			GDR PARIS	T, 0,2				
Collaborations					G2R, Nancy; LAE, Evry		G2R, Nancy; SRSN, Poitiers						
"DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE"					AF4 + QELS,MALS / LIBD								
Contrat(s) associé(s)					Annexe du Contrat Plan Etat Région								
Personnel encadré *					IR, 0,8								
Collaborations													

MC: Maître de conférence; PD: Post-doctorant; D: Doctorant; IR: Ingénieur de recherche; 1: technicien. Chiffre: personnel encadré en Equivalent Temps Plein.

\*\* demande en cours

### « LES ARGILES COMPACTEES »

Le projet sera poursuivi à deux niveaux :

*A/ Du système dispersé au système consolidé.*

Il s'agit dans un premier temps de continuer le travail réalisé jusqu'à maintenant en utilisant la méthode « capillaire » classique. Deux études ont démarrée avec des systèmes modèles:

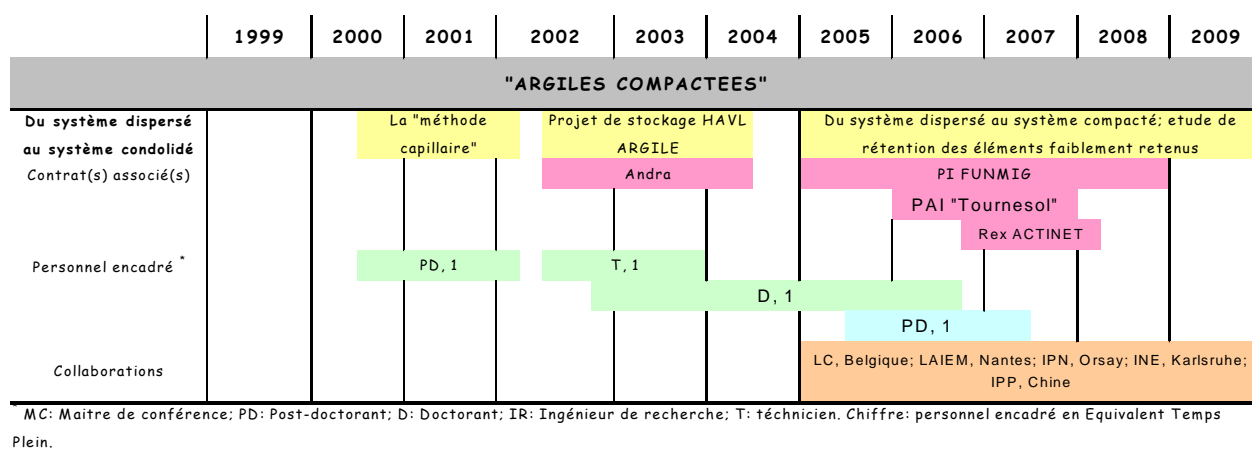
- ❑ Le but de la première étude est de comprendre l'origine de l'effet de compaction observé avec Ni. Pour cela, une montmorillonite synthétique est utilisée. Les éléments trivalents (Cm, Eu) sont étudiés car 1/ l'interaction de ces ions avec les argiles est maintenant bien connue ; 2/ l'interaction est gouvernée par les réactions de complexation de surface avec les sites de bordure et 3/ l'interaction au niveau moléculaire peut être facilement observée à l'aide de la technique de fluorescence résolue en temps. Le projet est réalisé dans le cadre du REX ACTINET.
- ❑ La deuxième étude se focalisera sur le mécanisme d'échange cationique. Il s'agit de généraliser la démarche pour Cs, Ni et Eu avec des systèmes modèles (illite du Puy,

montmorillonite synthétique) et de confirmer le « non-effet » observé avec la bentonite MX-80.

Il s'agit dans un deuxième temps de se rapprocher des conditions de stockage : température, degré de compaction, matériau intact. Le design du « capillaire » qui permettra la réalisation de ce type d'étude est en cours de définition avec le service mécanique du laboratoire Subatech. Il ne sera pas utilisé pour la réalisation d'études systématiques, mais pour mesurer ponctuellement des valeurs de Kd soit pour les analyse de sûreté (conditions de stockage), soit pour confirmer des tendances observées avec la méthode capillaire « classique ».

### *B/ Etude de rétention des éléments faiblement retenus*

Le but du deuxième projet est d'utiliser la méthode capillaire pour étudier la rétention des éléments faiblement retenus (I, Se) par les argiles. Il s'agit d'une méthode de choix puisqu'elle permet d'obtenir des faibles valeurs de Kd avec une grande précision.



**Tableau V.3.** Perspectives pour le projet « argiles compactées »

### **« LES BIOMATERIAUX »**

Pour le projet « biomatériaux », il s'agit de terminer les études en cours. La contribution du groupe de radiochimie dans ce projet ne va pas se développer a long terme mais va certainement perdurer compte tenu de l'intérêt des études et du caractère prioritaire de la thématique sur le pôle Nantais.

## « RADIOELEMENTS ET SANTE »

L'étude sur l'astate, qui se termine en 2006, était une première pierre à la construction des activités de recherche autour du cyclotron ARRONAX (construction prévue en 2008).

En effet, une ré-orientation sensible des activités du groupe de radiochimie autour du cyclotron est prévue : il s'agit tout d'abord du développement d'un pôle de radiolyse porté par le groupe de radiochimie de Subatech via la personne de Massoud FATTAHI. Il s'agit également de poursuivre et développer les activités de recherche pour la médecine nucléaire sur la chimie des radio-isotopes (RI) d'intérêt médical. Je suis chargé de développer cette partie en collaboration avec les laboratoires ligériens (U601, LSO, LSM) qui présentent des compétences en chimie théorique, dans le design et la synthèse de molécules organiques pour le radiomarquage, le radiomarquage et la réalisation des tests *in-vivo* et *in-vitro*.

L'objectif est d'apporter nos connaissances/compétences dans des programmes de recherche pluridisciplinaires. Plusieurs projets, que je souhaite développer, ont d'ores et déjà été identifiés.

**1 – Production et radiochimie:** il s'agit de développer de nouvelles méthodes radiochimiques pour la production de radio-isotopes en médecine nucléaire. Il peut s'agir soit de nouveaux radio-isotopes, soit de radio-isotopes déjà produits pour lesquels la méthode de production sera modifiée. Dans les deux cas, il s'agit d'exploiter les caractéristiques du cyclotron ARRONAX.

Une étude prospective a déjà été réalisée par les physiciens nucléaires au sein du projet "radioéléments et santé" en concertation avec l'U601. Il s'agit maintenant de définir les priorités et les programmes de recherche associés.

**2 – Chimie des radio-isotopes:** Il s'agit d'une part de définir, lorsqu'elles ne sont pas connues, les propriétés chimiques des radioisotopes nécessaires au radiomarque (degré d'oxydation, spéciation, ...). Il s'agit d'autre part d'étudier les propriétés de complexation de molécules organiques potentiellement intéressantes pour le radiomarquage (étude de spéciation, détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques caractérisant les interactions; effet de la radiolyse et modélisation). Ces données, complémentaires de celles mesurées par l'U 601 (tests de stabilité *in-vitro*), serviront pour (i) la définition de nouvelles

molécules pour le radio-marquage, (ii) l'optimisation des conditions de radiomarquage (activité spécifique maximal) et (iii) pour comprendre le devenir des produits radioactifs formés par décroissance. Cette dernière information est fondamentale afin d'estimer la toxicité *in-vivo* du radiopharmaceutique et pour l'utilisation de générateurs *in-vivo* (Sc-44m/Sc-44, Pb-212/Bi-212, Ac-225/Bi-213).

Pour la période 2006-2009, un projet financé par l'ANR a démarré. Il s'agit d'étudier les propriétés de base de l'astate en solution aqueuse et notamment les propriétés de complexation et de coordination de At(I) et At(III) vis-à-vis de ligands organiques et inorganiques. Ce travail sera supporté par des calculs théoriques (méthodes ab-initio et DFT) qui permettront d'orienter les expérimentations.

Un autre travail, prévu pour 2007, a pour but de définir, sur la base des données déjà existantes pour l'Yttrium, un chélate pour le marquage du Sc (-44, 44m ou 47). Ce travail est associé au développement d'un nouveau type d'imagerie médicale réalisé par le groupe INCADE du laboratoire Subatech.

3 - **Instrumentation:** il s'agit d'une activité transversale dont le but est la mise en place de dispositifs permettant la spéciation des radio-isotopes aux états d'ultra-traces. Une méthode de choix, basée sur la mobilité des radio-isotopes sous champs électrique, est décrite dans la littérature. Cette méthode sera développée et améliorée à l'aide des compétences du groupe INCADE du laboratoire Subatech.

Le travail prévu en 2007 concerne la définition du design pour une réalisation prévue en 2008.

**Tableau V.4.** Perspectives pour le projet « radioéléments et santé »

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
<b>"RADIO-ELEMENTS ET SANTE"</b>											
<b>"production &amp; radiochimie"</b>						Production, extraction et conditionnement de l'astate-211					
Contrat(s) associé(s)						Cancéropole du Grand-Ouest					
Personnel encadré *								PD, 1			
Collaborations						CERI, Orléans; LSO, Nantes; ENSC, Rennes; U 601, Nantes					
<b>"chimie des RIs"</b>									chimie de base de At		
Contrat(s) associé(s)									ANR RM_ASTATE (Jeune Chercheur)		
Personnel encadré *									D, 1; MC 0,1; IR 0,1		
Collaborations									CERI, Orléans; LSO+LSM, Nantes; IPHC, Strasbourg; U601, Nantes		
<b>"chimie des RIs"</b>									complexes du Sc		
Contrat(s) associé(s)											
Personnel encadré *									MC 0,5		
Collaborations									LSO		
<b>"Instrumentation"</b>									design du système		
Contrat(s) associé(s)											
Personnel encadré *									MC 0,1		
Collaborations									groupe INCADE, Subatech		

\* MC: Maitre de conférence; PD: Post-doctorant; D: Doctorant; IR: Ingénieur de recherche; T: technicien. Chiffre: personnel encadré en Equivalent Temps Plein (recherche).

## PARTIE VI : ANNEXES

## **Laboratoires associées aux études :**

### Université de Nantes :

**EMI 99-03** : Equipe Mixte Inserme 99-03 ; centre de recherche sur les matériaux d'intérêt biologique, Nantes

**U601** : unité INSERM 601, Département de recherche en cancérologie ; Equipe Vectorisation tumorale immunospcifique des radiopharmaceutiques.

**LSO** : Laboratoire de Synthèse Organique, UMR 6513.

**LSM** : Laboratoire de Spectrochimie et Modélisation, EA 1149.

**LAIEM** : Laboratoire d'Analyse Isotopique et Electrochimique des Métabolismes, UMR 606, Nantes.

### Laboratoires nationaux

**IPN** : Institut de Physique Nucléaire ; groupe de Radiochimie ; 91400 Orsay.

**IPHC** : Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR 7178, groupe de Radiochimie, Strasbourg.

**LAE** : laboratoire Analyse et Environnement ; UMR 8587, Evry.

**LSRM** : laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules ; CEA-Saclay.

**CERI** : Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation ; Orléans.

**CIG** : Centre d'Informatique Géologique ; Ecole Nationale Supérieures des Mines, Paris.

**ENSCR** : Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes ; équipe de chimie analytique.

**SRSN** : Synthèse et Réactivité des Substances Naturelles, équipe géochimie et organique, Poitiers.

**G2R** : Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, UMR 7566, Vandoeuvre-lès-Nancy.

### Laboratoires internationaux

**INE** : Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, Allemagne.

**LC** : Laboratorium voor Colloidchemie, Université Catholique de Leuven, Belgique.

**U.Chypre** : Université de Chypre.

**IPP** : Institute for Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, P.R. China.

## **Les financements nationaux :**

**ANR** : Agence National de la Recherche Scientifique

**Programme PACE du CNRS** : programme Pour l'Aval du Cycle Electronucléaire. Il comprend quatre Groupement De Recherche (GRD) : GDR PARIS, ex PRACTIS; GDR NOMADE, GDR FORPRO et GDR GEDEON.